BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN UND BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

ELFTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES ELFTEN BANDES DES HAUPTWERKES



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

SPRINGER-VERLAG

1950

FRIEDRICH RICHTER

unter Mitarbeit von

GÜNTHER AMMERLAHN
RUDOLF OSTERTAG

HILDEGARD BÄRMANN
MARGARETE BAUMANN
ERNA BEGER
ERNST BEHRLE
INGRID DELITZSCH
ANNELOTTE FRÖLICH
ILSE GAEDE
KARL GRIMM
URSULA JACOBSHAGEN
MARIA KOBEL
ELISABETH MATERNE
HANS RICHTER

Inhalt.

2. Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

V. Sulfinsäuren.

VI. Sulfonsäuren.

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

VIII. Tellurinsäuren.

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen.

Kürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarsskr. Veterin.-Landboh.	Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarsskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorpat.	Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis
Acta latviens. Chem.	Acta Universitatis Latviensis, Chem. Serie
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica, Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Am.	American Chemical Journal
Am. Dyest. Rep.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Bot.	American Journal of Botany
Am. J. Cancer	American Journal of Cancer
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. Hyg.	American Journal of Hygiene
Am. J. med. Sci.	American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. publ. Health	American Journal of Public Health
Am. J. Sci.	American Journal of Science
Am. Perfumer	American Perfumer and Essential Oil Review
Am. Petr. Inst. Quart.	American Petroleum Institute Quarterly
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Anal. Min. România	Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie
Analyst	Analyst. Cambridge
An. Asoc. quím. arg.	Anales de la Asociación Química Argentina
An. Farm. Bioquím.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Ang. Ch.	Angewandte Chemie
Anilinokr. Promyšl.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' < russ. >
Ann. Acad. Sci. fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. agron.	Annales Agronomiques
Ann. appl. Biol.	Annals of Applied Biology

Kürzung	Titel
Ann. Botany	Annals of Botany
Ann. Brass. Dist.	Annales de la Brasserie et de la Distillerie
Ann. Chim. anal.	Annales de Chimie Analytique
Ann. Chim. anal. appl.	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica Applicata
Ann. Chim. farm.	Annali di Chimica Farmaceutica (Beilage zu Farmacista Italiano)
Ann. Falsificat.	Annales des Falsifications
Ann. Fermentat.	Annales des Fermentations
Ann. Inst. Pasteur	Annales de l'Institut Pasteur
Ann. internal Med.	Annals of Internal Medicine. Philadelphia
Ann. Off. Combust. liq.	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
Ann. Phys.	Annalen der Physik
Ann. Physiol. Physicoch. biol.	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. Rep. Progr. Chem.	Annual Reports on the Progress of Chemistry
Ann. Sci. agron. franç. étr.	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
Ann. scient. Univ. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Ann. Sci. nat. Bot.	Annales des Sciences Naturelles, Botanique
Ann. Soc. scient. Bruxelles	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles
Ann. Sperim. agrar.	Annali della Sperimentazione Agraria
Ann. Surv. am. Chem.	Annual Survey of American Chemistry
Ann. Univ. fenn. Abo.	Annales Universitatis Fennicae Aboensis
Ann. Zymol.	Annales de Zymologie
An. Soc. cient. arg.	Anales de la Sociedad Científica Argentina
An. Soc. españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
An. Soc. quím. arg.	Anales de la Sociedad Química Argentina
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Anz. Akad. Wien	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
A. P.	Amerikanisches Patent
Apoth.-Ztg.	Apotheker-Zeitung
Ar.	Archiv der Pharmazie [und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Arb. biol. Reichsanst.	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
Arb. dtsch. Landw.-Ges.	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte
Arb. med. Fak. Okayama	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
Arb. Staatsinst. exp. Therap.	Arbeiten aus dem Staatsinstitut für experimentelle Therapie und dem Georg Speyer-Haus in Frankfurt a. M.
Arch. biol. Nauk	Archiv Biologičeskich Nauk ⟨russ.⟩. Archives des Sciences Biologiques
Arch. Dermatol.	Archiv für Dermatologie und Syphilis
Arch. Farmacol. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Fisiol.	Archivio di Fisiologia. Firenze
Arch. Gewerbe-Path.	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
Arch. Hyg. Bakt.	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
Arch. internal Med.	Archives of Internal Medicine. Chicago
Arch. int. Pharmacod.	Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie
Arch. int. Physiol.	Archives Internationales de Physiologie
Arch. Ist. biochim. ital.	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
Archiwum Chem. Farm.	Archiwum Chemji i Farmacji. Warschau
Arch. Kinderheilk.	Archiv für Kinderheilkunde
Arch. Math. Naturvid.	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
Arch. Mikrobiol.	Archiv für Mikrobiologie
Arch. mikrosk. Anat.	Archiv für Mikroskopische Anatomie
Arch. néerl. Physiol.	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux

Kürzung	Titel
Arch. néerl. Sci. exactes	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
Arch. Path.	Archives of Pathology
Arch. Patol. Clin.	Archivio di Patologia e Clinica Medica
Arch. Pharm. Chemi	Archiv for Pharmaci og Chemi. Kopenhagen
Arch. Phys. biol.	Archives de Physique Biologique
Arch. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie
Arch. Rubbercult. Nederl.-Indie	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
Arch. Schiffshyg.	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
Arch. Sci. biol.	Archivio di Scienze Biologiche
Arch. Sci. phys. nat.	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genf
Arch. Tierheilk.	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
Arch. Verdauungskr.	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
Arh. Hem. Farm.	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
Arh. Hem. Tehn.	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ar. Pth.	[NAUNYN-SCHMIEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Astrophys. J.	Astrophysical Journal
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Atti Congr. naz. Chim. ind.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale
Atti Congr. naz. Chim. pura appl.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata
Atti Ist. veneto	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
Australas. J. Pharm.	Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne
Austral.chem.Inst.J. Pr.	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
Austral.J. Biol.med.Sci.	Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
Austral. Sci. Abstr.	Australian Science Abstracts
Avh. norske Vid.-Akad.	Avhandlinger utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft; ab 1947 Chemische Berichte
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie
Ber. dtsch. bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
Ber. dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Forsch.-Inst. čsl. Zuckerind.	Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie
Ber. Ges. Kohlentech.	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
Ber. Ohara-Inst.	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kurashiki, Provinz Okayama, Japan
Ber. Physiol.	Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
Ber. Roure-Bertrand	Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse
Ber. sächs. Akad.	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse
Ber. Schimmel	Bericht von Schimmel & Co. Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.
Ber. schweiz. bot. Ges.	Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft
Ber. wiss. Biol.	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
Biochem. J.	Biochemical Journal
Biochem. Prepar.	Biochemical Preparations, New York

Kürzung	Titel
Biochimija	Biochimija < russ. >. Biochimia
Biochim. Terap. sperim.	Biochimica e Terapia Sperimentale
Biol. Bl.	Biological Bulletin
Biol. Medd. danske Vid. Selsk.	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Biol. Rev. Cambridge	Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society
Biol. Ž.	Biologičeskij Žurnal < russ. > [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologicheskij Zhurnal]
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Bl. Acad. Belgique	Academie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences
Bl. Acad. Cracovie	Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. **1918**
Bl. Acad. polon.	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathematiques et Naturelles
Bl. Acad. yougosl.	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathem. et Naturelles
Bl. agric. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
Bl. am. Inst. Mining Eng.	Bulletin of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
Bl. am. phys. Soc.	Bulletin of the American Physical Society
Bl. Assoc. belge Chimistes	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes
Bl. Assoc. Chimistes	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies
Bl. Assoc. Techniciens Pétr.	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
Bl. biol. France Belg.	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
Bl. Biol. Méd. URSS	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
Bl. Bur. Mines	Bureau of Mines: Bulletin. Washington
Bl. Bur. Plant Ind.	US. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington Bulletin
Bl. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bl. imp. Inst.	Bulletin of the Imperial Institute. London
Bl. Inst. Fermentat. Gand	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
Bl. Inst. Pin	Bulletin de l'Institut du Pin
Bl. Inst. Refrig.	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
Bl. Jardin bot. Buit.	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
Bl. Johns Hopkins Hosp.	Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
Bl. Mat. grasses Marseille	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
Bl. nation. Res. Coun.	Bulletin of the National Research Council
Bl. phys. chem. Res. Tokyo	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
Bl. Roure-Bertrand	Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse
Bl. Sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
Bl. Sect. scient. Acad. roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Chim. biol.	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
Bl. Soc. Chim. ind.	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
Bl. Soc. franç. Min.	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
Bl. Soc. franç. Phot.	Bulletin de la Société Française de Photographie et de Cinématographie
Bl. Soc. ind. Mulh.	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
Bl. Soc. mycolog.	Bulletin de la Société Mycologique de France

Kürzung	Titel
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou [Bjulleten Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody <russ.>]
Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Bl. Soc. roum. Phys.	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
Bl. Soc. Sci. Poznań	Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań
Bl. Soc. vaud. Sci.	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Bl. Trav. Pharm. Bordeaux	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux
Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science, Philadelphia
Bodenk. Pflanzenernähr.	Bodenkunde und Pflanzenernährung
Bol. Inst. Med. exp. Cáncer	Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer, Buenos Aires
Boll. Assoc. ital. Ind.	Bolletino dell' Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool
Boll. chim.-farm.	Bolletino Chimico-farmaceutico
Boll. Soc. ital. Biol.	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
Boll. Soc. Natural. Napoli	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
Bot. Arch.	Botanisches Archiv
Bot. Gaz.	Botanical Gazette
Bot. Rev.	Botanical Review
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
Brauer-Hopfen-Ztg.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung
Braunk.	Braunkohle
Bräuer-D'Ans	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie . . . Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS
Brennstoffch.	Brennstoff-Chemie
Brit. J. exp. Biol.	British Journal of Experimental Biology
Brit. J. exp. Path.	British Journal of Experimental Pathology
Brit. med. J.	British Medical Journal
Bulet.	Buletinul de Chimie Pură și Aplicată al Societății Române de Chimie
Bulet. Cluj	Buletinul Societății de Științe din Cluj
Bulet. Soc. chim. România	Buletinul Societății de Chimie din România
Bur. Stand. J. Res.	Bureau of Standards. Journal of Research
C.	Chemisches Zentralblatt
Canad. Chem. Met.	Canadian Chemistry and Metallurgy
Canad. J. Res.	Canadian Journal of Research
Caoutch. Guttap.	Caoutchouc et Guttapercha
Č. čsl. Lékárn.	Časopis Československého Lékárnictva
Cell. Ind. Tokyo	Cellulose Industry. Journal of the Cellulose Institute, Tokyo
Cellulosech.	Cellulosechemie
Cereal Chem.	Cereal Chemistry
Ceylon J. Sci.	Ceylon Journal of Science
Chaleur Ind.	Chaleur et Industrie
Ch. Apparatur	Chemische Apparatur
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Age London	Chemical Age. London
Chem. Age N.Y.	Chemical Age New York
Chem.-Analyst.	Chemist-Analyst
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry
Chem. Bl. Chicago	Chemical Bulletin. Chicago
Chem. China	Chemistry (China)
Chem. Color Oil Rec.	Chemical, Color & Oil Record
Chemicals	Chemicals. New York
Chem. Listy	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl. Prag
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. N.	Chemical News and Journal of Industrial Science

Kürzung	Titel
Chem. Obzor	Chemicky Obzor. Prag
Chem. Record-Age	Chemical Record-Age
Chem. Res. spec. Rep.	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
Chem. Reviews	Chemical Reviews. Baltimore
Chem. Trade J.	Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. Weekb.	Chemisch Weekblad
Ch. Fab.	Chemische Fabrik
Ch. I.	Chemische Industrie
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie. Paris
Chim.-farm. Promyšl.	Chimiko-farmacevtičeskaja Promyšlennost' < russ. >
Chimica e Ind.	Chimica e L'Industria. Mailand (Chimica e industria, São Paulo siehe Quimica e industria)
Chim. tverd. Topl.	Chimija Tverdogo Topliva < russ. >
Chin. J. Physiol.	Chinese Journal of Physiology
Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan	Chemische Rundschau für Mitteleuropa und den Balkan
Ch. Tech.	Chemische Technik
Ch. Umschau Fette	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
Ch. Zelle Gewebe	Chemie der Zelle und Gewebe
Collect. Trav. chim. Tchécosl.	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie
Collegium	Collegium. Darmstadt
Colloid Symp. Mon.	Colloid Symposium Monograph
Comment. biol. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
Comment. phys.-math. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
Contrib. Boyce Thompson Inst.	Contributions from Boyce Thompson Institute
Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas
C. r.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
C. r. Conf. int. Chim.	Comptes Rendus de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie
C. r. Congr. Chim. ind.	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
C. r. Doklady	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
C. r. Soc. Biol.	Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie
C. r. Soc. Phys. Genève	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
C. r. Trav. Carlsberg	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg
Cuir tech.	Cuir Technique. Paris
Curr. Sci.	Current Science. Bangalore
Danske Vid. Selsk. Skr.	Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling
Dansk Tidskr. Farm.	Dansk Tidsskrift for Farmaci
Desinf.	Desinfektion. Berlin
Doklady Akad. S.S.S.R.	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes]
Doklady ross. Akad.	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie]
D.R.P.	Deutsches Reichspatent
Dtsch. Apoth.-Ztg.	Deutsche Apotheker-Zeitung
Dtsch. Arch. klin. Med.	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
Dtsch. Essigind.	Deutsche Essigindustrie
Dtsch. Färber-Ztg.	Deutsche Färber-Zeitung

Kürzung	Titel
Dtsch. med. Wschr.	Deutsche Medizinische Wochenschrift
Dtsch. Parf.-Ztg.	Deutsche Parfümeriezeitung
Dtsch. tierärztl. Wschr.	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
Dtsch. Wollengew.	Deutsches Wollen-Gewerbe
Dtsch. Z. ger. Med.	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
Dtsch. Zuckerind.	Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
Dublin J. med. Sci.	Dublin Journal of Medical Science
Dyer, Calico Printer	Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review
Dyer, Text. Printer	Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
Electrotech. J.	Electrotechnical Journal. Tokyo
Endocrin.	Endocrinology. Boston, Mass.
Eng.	Engineering. London
Eng. Mining J.	Engineering and Mining Journal
Eng. Mining J.-Press	Engineering and Mining Journal-Press
Eng. Mining Wd.	Engineering and Mining World
E. P.	Englisches Patent
Enzymol.	Enzymologia. Holland
Erdöl Teer	Erdöl und Teer
Ergebn. Enzymf.	Ergebnisse der Enzymforschung
Ergebn. exakt. Naturwiss.	Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften
Ergebn. Physiol.	Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
Ergebn. Vitamin-Hormonf.	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
Ernährg. Pfl.	Ernährung der Pflanze
Exp. Stat. Rec.	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
Farben-Ztg.	Farben-Zeitung
Farmacista ital.	Farmacista Italiano
Farmac. Ž. Charkov	Farmacevtičeskij Žurnal. Charkov <russ.>
Farm. i Farmakol.	Farmacija i Farmakologija <russ.>
Faserst. Spinnpf.	Faserstoffe und Spinnpflanzen
Fermentf.	Fermentforschung
Fettch. Umschau	Fettchemische Umschau
Fette Seifen	Fette und Seifen
Finska Kemistsamf. Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
Fiziol. Ž.	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. <russ.> [Journal of Physiology of U.S.S.R.]
Flora	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
Fol. endocrin. japon.	Folia Endocrinologica Japonica
Fol. pharmacol. japon.	Folia Pharmacologica Japonica
Food Manuf.	Food Manufacture
Forh. norske Vidensk. Selsk.	Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger
Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
Forschungsd.	Forschungsdienst
Fortsch. Ch. org. Naturst.	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Fortsch. Ch. Phys.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Fortsch. Landw.	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
Fortsch. Med.	Fortschritte der Medizin. Berlin
Fortsch. Min.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie
Fortsch. Therap.	Fortschritte der Therapie
F. P.	Französisches Patent
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie <begründet von FRESENIUS>
Frdl.	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begonnen von P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID

Kürzung	Titel
Fruit Prod. J.	Fruit Products Journal
Fuel	Fuel in Science and Practice
Fukuoka Acta med.	Fukuoka Acta Medica
G.	Gazzetta Chimica Italiana
Gas J.	Gas Journal. London
Gas-Wasserfach	Gas- und Wasserfach
Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Gesundh.-Ing.	Gesundheitsingenieur
Giorn. Biol. appl.	Giornale di Biologia Applicata all Industria Chimica
Giorn. Biol. ind.	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
Giorn. Chim. ind. appl.	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Glasnik chem. Društva Jugosl.	Glasnik Chemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije [Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie]
Glückauf	Glückauf
Godišnik Univ. Sofia	Godišnik na Sofijskija Universitet [Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physicomathématique]
Gummi-Ztg.	Gummi-Zeitung
H.	HOPPE-SEYLERS Zeitschrift für Physiologische Chemie
Halle Cuirs Spl.	La Halle aux Cuirs Supplément technique mensuel
Heil-Gewürz-Pfl.	Heil- und Gewürz-Pflanzen
Helv.	Helvetica Chimica Acta
Helv. phys. Acta	Helvetica Physica Acta
Het Gas	Het Gas Holland
Hvalrådets Skr.	Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
Ind. Chemist	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
Ind. chimica	L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale
Ind. chimique	L'Industrie Chimique
Ind. eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry. Industrial Edition
Ind. eng. Chem. Anal.	,, ,, ,, ,, Analytical Edition
Ind. eng. Chem. News	,, ,, ,, ,, News Edition
Indian Forest Rec.	Indian Forest Records
Indian J. med. Res.	Indian Journal of Medical Research
Indian J. Phys.	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Indian med. Gaz.	Indian Medical Gazette
India Rubber J.	India Rubber Journal
Ind. saccarif. ital.	L'Industria Saccarifera Italiana
Ing. Chimiste	L'Ingénieur Chimiste. Brüssel
Ing. Vet.-Akad. Handl.	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
Iowa Coll. J.	Iowa State College Journal of Science
Ir. J. med. Sci.	Irish Journal of Medical Science
Iron Age	Iron Age
Izv. Akad. S.S.S.R.	Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U.S.S.R. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
Izv. biol. Inst. Perm. Univ.	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm]
Izv. imp. Akad. Petrog.	Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd]
Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique]

Kürzung	Titel
Izv. Inst. Platiny	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny <russ.> [Annales de l'Institut du Platine]
Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politechničeskogo Instituta <russ.> [Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk]
Izv. jugosl. Akad.	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda [Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle]
Izv. ross. Akad.	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk <russ.> [Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie]
Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: Izvestija Sektora Fiziko-chimičeskogo Analiza <russ.> [Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique]
Izv. teplotech. Inst.	Izvestija Teplotechničeskogo Instituta <russ.>
Izv. ural. politech. Inst.	Izvestija Uralskogo Politechničeskogo Instituta <russ.> [Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural
J.	<LIEBIG-KOPPS> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. agric. chem. Soc. Japan	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
J. agric. Res.	Journal of Agricultural Research
J. agric. Sci.	Journal of Agricultural Science
J. am. Leather Chem. Assoc.	Journal of the American Leather Chemists' Association
J. am. med. Assoc.	Journal of the American Medical Association
J. am. pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association
Japan. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry
Japan. J. med. Sci.	Japanese Journal of Medical Sciences
Japan. J. Phys.	Japanese Journal of Physics
Japan med. Wd.	Japan Medical World
J. asiat. Soc. Bengal	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
J. Assoc. agric. Chemists	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
J. Bacteriol.	Journal of Bacteriology. Baltimore
Jber. chem.-tech. Reichsanst.	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
Jber. Pharm.	Jahresbericht der Pharmazie
J. Biochem. Tokyo	Journal of Biochemistry. Japan
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry. Baltimore
J. Bioph. Tokyo	Journal of Biophysics. Tokyo
Jb. Radioakt. Elektr.	Jahrbuch der Radioaktivitat und Elektronik
Jb. wiss. Bot.	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
J. Cancer Res.	Journal of Cancer Research
J. chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. chem. Eng. China	Journal of Chemical Engineering. China
J. Chemotherapy Therap.	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
J. chem. Physics	Journal of Chemical Physics. New York
J. chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique
J. chin. chem. Soc.	Journal of the Chinese Chemical Society
J. Coll. Agric. Univ. Tokyo	Journal of the College of Agriculture, Tokyo Imperial University
J.Coll.Eng.TokyoUniv.	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
J.Coll.Sci.Univ.Tokyo	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
J. Dairy Res.	Journal of Dairy Research. London
J. Dairy Sci.	Journal of Dairy Science
J. Departm. Agric. Kyushu Univ.	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
J. exp. Biol.	Journal of Experimental Biology

Kürzung	Titel
J. exp. Medicine	Journal of Experimental Medicine
J. Fabr. Sucre	Journal des Fabricants de Sucre
J. Fac. Eng. Tokyo Univ.	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Fac. Sci. Hokkaido	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
J. Fac. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Fuel Soc. Japan	Journal of the Fuel Society of Japan
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
J. gen. Physiol.	Journal of General Physiology. Baltimore
J. Hyg.	Journal of Hygiene. London
J. Immunol.	Journal of Immunology
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. ind. Hyg.	Journal of Industrial Hygiene and Toxicology
J. indian chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
J. indian chem. Soc. News	Journal of the Indian Chemical Society; Industrial and News Edition
J. indian Inst. Sci.	Journal of the Indian Institute of Science
J. infect. Diseases	Journal of Infectious Diseases
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Inst. Petr. Technol.	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
J. Labor. clin. Med.	Journal of Laboratory and Clinical Medicine
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. makromol. Ch.	Journal für makromolekulare Chemie
J. Med. Bordeaux	Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest
J. metabol. Res.	Journal of Metabolic Research
J. Nutrit.	Journal of Nutrition
J. Oil Col. Chem. Assoc.	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
J. Oil Fat Ind.	Journal of Oil and Fat Industries
J. opt. Soc. Am.	Journal of the Optical Society of America
J. org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. orient. Med.	Journal of Oriental Medicine
J. Path. Bact.	Journal of Pathology and Bacteriology
J. Pharmacol. exp. Therap.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Als. Lorr.	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine
J. Pharm. Belg.	Journal de Pharmacie de Belgique
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. pharm. Soc. Japan	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry. Baltimore
J. Physiol.	Journal of Physiology. London
J. Physiol. Path.	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
J. Phys. Rad.	Journal de Physique et le Radium. Paris
J. Phys. théor. appl.	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
J. pr.	Journal für Praktische Chemie
J. Pr. Soc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
J. Pr. Soc. west. Australia	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
J. Res. Bur. Stand.	Journal of Research of the National Bureau of Standards
J. Rheol.	Journal of Rheology
J. roy. tech. Coll.	Journal of the Royal Technical College. Glasgow
J. Sci. Assoc. Vizianagaram	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Vizianagaram
J. Sci. Hiroshima	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
J. Soc. automot. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineers
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.	Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding
J. Soc. Dyers Col.	Journal of the Society of Dyers and Colourists
J. Soc. west. Australia	Journal of the Royal Society of Western Australia

Kürzung	Titel
J. Textile Inst.	Journal of Textile Institute. Manchester
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
J. Tokyo chem. Soc.	Journal of the Tokyo Chemical Society
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay
J. Urol. Baltim.	Journal of Urology. Baltimore
J. Urol. méd.	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kansas Univ. Sci. Bl.	Kansas University Science Bulletin
Kaučuk Rez.	Kaučuk i Rezina ⟨russ.⟩ [Caoutchouc and Rubber]
Kautschuk	Kautschuk. Berlin
Kimya Ann.	Kimya Annali ⟨türk.⟩ [Annales de Chimie]
Kis. Közlem.	Kisérletügyi Közlemények [Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns]
Klepzigs Textil-Z.	Klepzigs Textil-Zeitschrift
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Koks i Chim.	Koks i Chimija ⟨russ.⟩
Kō. Kwa. Za.	Kōgyō Kwagaku Zasshi ⟨japan.⟩ [Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie]
Koll. Beih.	Kolloid Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
Koll.-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Koll. Žurnal	Kolloidnyj Žurnal ⟨russ.⟩
Kunstsd.	Kunstseide
Kunstsd. Zellw.	Kunstseide und Zellwolle
Kunstst.	Kunststoffe
Labor. Praktika	Laboratornaja Praktika ⟨russ.⟩ [La Pratique du Laboratoire]
La Nature	La Nature. Paris
Lancet	Lancet. London
Landolt-Börnst.	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.
Landw. Jb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landw. Jb. Schweiz	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz
Le Cancer	Le Cancer. Brüssel
Leipz. Monatschr. Textilind.	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
Listy cukrovar.	Listy Cukrovarnické. Prag
Lotos	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
Mag. chem. Folyóirat	Magyar Chemiai Folyóirat
Mag. gyógysz. Társ. Ért.	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Manufact. Chemist J.	Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal
Maslob. žir. Delo	Maslobojno-žirovoe Delo ⟨russ.⟩
Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Mat. természettud. Értesitö	Matematikai és Természettudományi Értesitö. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata [Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften]
Med. Ch. I. G.	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie AG.
Medd. Carlsberg	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
Medd. Ing. Vet. Akad.	Ingeniörs Vetenskaps Akademien: Meddelanden
Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut

Kürzung	Titel
Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
Med. Klinik	Medizinische Klinik
Med. Welt	Medizinische Welt. Berlin
Melliand Textilb.	MELLIAND Textilberichte
Mém. Acad. Belg. 8°	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8°
Mém. Acad. Inst. France	Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France
Mem. Accad. Ital.	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Accad. Lincei	Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei: Memorie delle Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Coll. Agric. Kyoto	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
Mem. Coll. Eng. Kyoto	Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University
Mem. Coll. Eng. Kyushu	Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University
Mem. Coll. Sci. Kyoto	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
Mém. Poud.	Mémorial des Poudres
Mem. Pr. Manchester Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Mem. Ryojun Coll. Eng.	Memoirs of the Ryojun College of Engineering
Mercks Jber.	E. MERCKS Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
Metal Ind. London	Metal Industry. London
Mikroch.	Mikrochemie. Wien
Mikroch. Acta	Mikrochimica Acta
Milchwirtsch. Forsch.	Milchwirtschaftliche Forschungen
Milchwirtsch. Zbl.	Milchwirtschaftliches Zentralblatt
Militärw. tech. Mitt. Wien	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
Mining Met.	Mining and Metallurgy
Min. Mag.	Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
Min. petrogr. Mitt.	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
Min. Yearb. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Minerals Yearbook
Mitt. Braunk.-Forschg. Berl.	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
Mitt. Kaliforsch.-Anst.	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Mitt. Materialpr. Berl.	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt
Mitt. med. Ges. Okayama	Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama
Mod. Plastics	Modern Plastics
Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.	Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern
Monath. Seide Kunstsd.	Monatshefte für Seide und Kunstseide
Monatschr. Kinderheilk.	Monatsschrift für Kinderheilkunde
Monatschr. Textilind.	Monatschrift für Textil-Industrie
Monit. Prod. chim.	Moniteur des Produits Chimiques
Monit. scient.	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
Monthly Bl. agric. Sci.	Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice
Münch. med. Wschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. Akad. Göttingen	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Gottingen, Mathematisch-physikalische Klasse

Kürzung	Titel
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.	National Central University Science Reports. Nanking
Nation. Petr. News	National Petroleum News
Nature	Nature. London
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Natuurw. Tijdsch.	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
N. Cim.	Nuovo Cimento
Nederl. Tijdsch. Geneesk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
Nederl. Tijdsch. Natuurk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Neft. Chozjajstvo	Neftjanoe Chozjajstvo 〈russ.〉
Nitrocell.	Nitrocellulose
Norsk geol. Tidskr.	Norsk Geologisk Tidsskrift
Nouv. Chim.	Nouvelles de la Chimie
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
Öle, Fette, Wachse	Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik
Öl-Fett-Ind	Öl- und Fettindustrie. Wien
Öl-Fett-Ztg.	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
Öl Kohle	Öl und Kohle
Öst. bot. Z.	Österreichische Botanische Zeitschrift
Öst. Chemiker-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Oil Fat Ind.	Oil and Fat Industries
Oil Gas J.	Oil and Gas Journal
Oil Soap	Oil and Soap
Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.	Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin
Org. Synth.	Organic Syntheses, New York.
Paper Trade J.	Paper Trade Journal
Papierf.	Papier-Fabrikant
Parf. France	Parfums de France
Parf. mod.	Parfumerie Moderne
Parfümeur Augsb.	Parfümeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
Parf.-Ztg. Wien	Parfümerie-Zeitung. Wien
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
Perfum. essent. Oil Rec.	Perfumery and Essential Oil Record
Period Min.	Periodico di Mineralogia
Petr.	Petroleum. Berlin
Petr. Age	Petroleum Age
Petr. Mag.	Petroleum Magazine. Chicago
Petr. Technol.	Petroleum Technology
Petr. Times	Petroleum Times
Pflügers Arch. Physiol.	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
Pharmacia	Pharmacia. Reval
Pharm. Acta Helv.	Pharmaceutica Acta Helvetiae
Pharm. Ber.	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal
Pharm. Monath.	Pharmazeutische Monatshefte
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Pharm. Presse	Pharmazeutische Presse
Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indie	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Pharm. Weekb.	Pharmaceutisch Weekblad

Kürzung	Titel
Pharm. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phot. Ind.	Photographische Industrie
Phot. J.	Photographic Journal
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz
Physica	Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Phys. Z. Sowjet.	Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion
Physiol. Rev.	Physiological Reviews. Baltimore
Planta	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
Plant Physiol.	Plant Physiology
Policl. Sez. prat.	Policlinico, Sezione Pratica. Rom
Pr. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
Prace Komisji lekar. Poznań	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciól Nauk: Prace Komisji Lekarskiej
Pr. Akad. Amsterdam	Proceedings Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen
Prakt. Desinf.	Praktischer Desinfektor
Pr. am. Acad. Arts Sci.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
Pr. Cambridge phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society. London
Pr. Durham phil. Soc.	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
Pr. Indiana Acad.	Proceedings of the Indiana Academy of Science
Pr. indian Acad.	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
Pr. indian Assoc. Cult. Sci.	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Pr. indian Sci. Congr.	Proceedings of the Indian Science Congress
Pr. irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Leeds phil. lit. Soc.	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section
Pr. nation. Acad. India	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
Pr. nation. Acad. USA.	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Promyšl. org. Chim.	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii ⟨russ.⟩
Protopl.	Protoplasma
Pr. phys.-math. Soc. Japan	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan
Pr. phys. Soc. London	Proceedings of the Physical Society, London
Pr. roy. canad. Inst.	Proceedings of the Royal Canadian Institute
Pr. roy. Inst. Gr. Britain	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
Pr. roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Pr. roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Pr. roy. Soc. Med.	Proceedings of the Royal Society of Medicine
Pr. roy. Soc. Queensland	Proceedings of the Royal Society of Queensland
Pr. Soc. biol. Chemists India	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
Pr. Soc. exp. Biol. Med.	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
Przeg. chem.	Przegląd Chemiczny
Przem. chem.	Przemysł Chemiczny
Publ. Carnegie Inst.	Carnegie Institution of Washington: Publications
Publ. Health Rep.	U. S. Public Health Service: Public Health Reports
Quart. J. exp. Physiol.	Quarterly Journal of Experimental Physiology
Quart. J. Pharm. Pharmacol.	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology
Quart Reviews	Quarterly Reviews. London
Quim. Ind.	Quimica e Industria

Kürzung	Titel
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti
Rasāyanam	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
Rass. Clin. Terap.	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
Rayon Rec.	Rayon Record
Rayon Textile Monthly	Rayon Textile Monthly
Rec. Trav. bot. néerl.	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
Rend. Accad. Sci. fis. Napoli	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Napoli
Rend. Fac. Sci. Cagliari	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
Rend. Ist. lomb.	Rendiconti dell' Istituto Lombardo di Scienze e Lettere
Rev. brasil. Chim.	Revista Brasileira de Chimica
Rev. Chim. ind.	Revue de Chimie Industrielle
Rev. Chim. ind. Monit. scient.	Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
Rev. Chim. pura appl.	Revista de Chimica Pura e Applicada. Porto
Rev. Fac. Cienc. quím.	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata
Rev. Fac. Sci. Istanbul	Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
Rev. gén. Bot.	Revue Générale de Botanique
Rev. gén. Caoutch.	Revue Générale du Caoutchouc
Rev. gén. Colloïdes	Revue Générale des Colloïdes
Rev. gén. Mat. col.	Revue Générale des Matières Colorantes
Rev. gén. Mat. plast.	Revue Générale des Matières Plastiques
Rev. gén. Sci. pures appl.	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
Rev. Marques, Parf. France	Revue des Marques. Parfums de France
Rev. med. Suisse rom.	Revue Médicale de la Suisse Romande
Rev. Parf.	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
Rev. phys. Chem. Japan	Review of Physical Chemistry of Japan
Rev. Prod. chim.	Revue des Produits Chimiques
Rev. Quím. Farm.	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
Rev. scient.	Revue Scientifique
Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz.	Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
Riechstoffind.	Riechstoffindustrie und Kosmetik
Riv. ital. Essenze Prof.	Rivista Italiana delle Essenze e Profumi
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji [Annales Societatis Chimicae Polonorum]
Roczniki Farm.	Roczniki Farmacji
Roczniki Nauk roln.	Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. [Polish Agricultural and Forest Annual]
Rubber Chem. Technol.	Rubber Chemistry and Technology
Russ. fiziol. Ž.	Russkij Fiziologičeskij Žurnal <russ.> [Russian Physiological Journal]
Sachar	Sachar <russ.> [Sugar]
Sammlg. Vergiftungsf.	[FÜHNER-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen
Sber. Akad. Wien	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. bayr. Akad.	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Sber. Ges. Naturwiss. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
Sber. Heidelb. Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. naturf. Ges. Rostock	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
Sber. phys.-med. Ges. Würzburg	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg

Kürzung	Titel
Sber. preuß. Akad.	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, Physikalisch-mathematische Klasse
Sborník čsl. Akad. zeměd.	Sborník Československé Akademie Zemědělské [Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft]
Schmerz	Schmerz, Narkose, Anästhesie
Schultz Tab.	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN
Schweiz. Apoth.-Ztg.	Schweizerische Apotheker-Zeitung
Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie
Schweiz. med. Wschr.	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
Schweiz. P.	Schweizer Patent
Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
Sci.	Science. New York
Sci. Culture.	Science and Culture. Calcutta
Scient. J. roy. Coll. Sci.	Scientific Journal of the Royal College of Science. London
Scient. Pap. Bur. Stand.	Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington
Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
Scient. Pr. roy. Dublin Soc.	Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
Sci. pharm.	Scientia Pharmaceutica (Beilage zu Pharmazeutische Presse). Wien
Sci. Rep. Inst. infect. Diseases	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
Sci. Rep. Tôhoku Univ.	Science Reports of the Tôhoku Imperial University
Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
Seide	Seide. Krefeld
Seife	Seife. Wien
Seifens.-Ztg.	Seifensieder-Zeitung
Silk J.	Silk Journal
Silk J. Rayon Wd.	Silk Journal and Rayon World
Silk Rayon	Silk & Rayon
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Soc.	Journal of the Chemical Society. London
Soil Sci.	Soil Science. Baltimore
Sov. Sachar	Sovetskij Sachar 〈russ.〉
Sperim.	Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
Spisy lék. Fak. Mas. Univ.	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno [Publications de la Faculté de Médecine]
Spisy přírodov. Karl. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha]
Spisy přírodov. Mas. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno]
Sprawozd. Chemji Higjeny	Sprawozdania z Prac Dzialu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny [Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiéne d'État. Warschau]
Sprawozd. Inst. farm.	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego [Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique d'Etat]
Sprawozd. Tow. fizycz.	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwia Fizycznego [Comptes Rendus des Séances de la Société Polonase de Physique]
Stahl Eisen	Stahl und Eisen
Staz. sperim. agrar. ital.	Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
Südd. Apoth.-Ztg.	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
Suomen Kem.	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
Svensk farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
Svensk kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Sv. Vet.-Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar

Kürzung	Titel
Tabač. Promyšl.	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR ⟨russ.⟩
Tech. Bl. N. Y. State agric. Exp. Station	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Technol. Rep. Tôhoku Univ.	Technology Reports of the Tôhoku Imperial University
Tech. Pap. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Technical Papers. Washington
Teintex	Teintex. Paris
Tekn. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm
Terapevt. Arch.	Terapevtičeskij Archiv ⟨russ.⟩
Textile Colorist	Textile Colorist. New York
Textile Forschg.	Textile Forschung
Textile Wd.	Textile World. New York
Therap. Gegenw.	Therapie der Gegenwart
Tidskr. Kjemi Bergv.	Tidsskrift för Kjemi og Bergvesen
Tierernähr.	Tierernährung. Leipzig
Tôhoku J. exp. Med.	Tôhoku Journal of Experimental Medicine
Trans. am. electroch. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society
Trans. electroch. Soc.	Transactions of the Electrochemical Society. New York
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Inst. Rubber Ind.	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
Trans. Kansas Acad.	Transactions of the Kansas Academy of Science
Trans. opt. Soc.	Transactions of the Optical Society. London
Trans. Pr. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
Trans. roy. Soc. Canada	Transactions of the Royal Society of Canada
Trans. roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
Trans. roy. Soc. New Zealand	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand
Trans. roy. Soc. S. Africa	Transactions of the Royal Society of South Africa
Trudy chim.-farm. Inst.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmacevtičeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
Trudy Inst. č. chim. Reakt.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov ⟨russ.⟩ [Transactions of the Institute for Pure Reagents]
Trudy Inst. prikl. Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩ [Transactions of the State Institute of Applied Chemistry]
Trudy jubil. Mendeleev. S.	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda ⟨russ.⟩ [Travaux du Congrès Mendeleev]
Trudy Mendeleev. S.	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoj i Prikladnoj Chimii
Trudy sibirsk. sel'skochoz. Akad.	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii ⟨russ.⟩ [Transactions of the Siberian Akademy of Agriculture and Forestry]
Trudy vitamin. Inst.	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.]
Ukr. biochem. Ž.	Ukraïnškij Biochemičnij Žurnal ⟨ukr.⟩ [Ukrainian Biochemical Journal]
Ukr. chemič. Ž.	Ukraïnškij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina ⟨ukr.⟩ [Journal Chimique de l'Ukraïne, Partie Scientifique]
Umschau	Umschau in Wissenschaft und Technik
Univ. Kansas Sci. Bl.	University of Kansas Science Bulletin
Univ. Philippines Sci. Bl.	University of the Philippine Natural and Applied Science Bulletin

Kürzung	Titel
Uppsala Läkaref. Förh.	Uppsala Läkareförening Förhandlingar
Uspechi Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii 〈russ.〉
Uspechi Fiz.	Uspechi Fizičeskich Nauk 〈russ.〉
Verh. Akad. Amsterdam	Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
Verh. dtsch. phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Verh. Ges. dtsch. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Verh. naturf. Ges. Basel	Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel
Verh. phys.-med. Ges. Würzburg	Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G.
Versl. Akad. Amsterdam	Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde, Nederlandsche Akademie van Wetenschappen [Bis 1924 Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Verslagen . . .]
Versl. Meded. Akad. Amsterdam	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam
Věstník čes. Spol. Nauk	Věstník České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Virch. Arch. path. Anat.	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
Vjschr. naturf. Ges. Zürich	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
Vrač. Dělo	Vračebnoe Dělo 〈russ.〉
Wasser Gas	Wasser und Gas
Wiadom. farm.	Wiadomości Farmaceutyczne
Wien. klin. Wschr.	Wiener Klinische Wochenschrift
Wien. med. Wschr.	Wiener Medizinische Wochenschrift
Wien. pharm. Wschr.	Wiener Pharmazeutische Wochenschrift
Wiss. Ind.	Wissenschaft und Industrie
Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.	Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle
Wiss. Veröff. Siemens	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken
Wochbl. Papierf.	Wochenblatt für Papierfabrikation
Wschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei
Z.	Zeitschrift für Chemie
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für Angewandte Chemie
Z. angew. Entomol.	Zeitschrift für Angewandte Entomologie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
Zavod. Labor.	Zavodskaja Laboratorija 〈russ.〉
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie, München
Zbl. Agrikulturch.	BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
Zbl. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Zbl. Gewerbehyg.	Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung
Zbl. Gynäkol.	Zentralblatt für Gynäkologie
Zbl. inn. Med.	Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig
Zbl. Min.	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie
Zbl. Physiol.	Zentralblatt für Physiologie
Zbl. Zuckerind.	Centralblatt für die Zuckerindustrie
Z. Bot.	Zeitschrift für Botanik
Z. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Ž. chim. Promyšl.	Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti 〈russ.〉
Z. dtsch. Öl-Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie

Kürzung	Titel
Ž. ėksp. Biol.	Žurnal ėksperimental'noj Biologii i Mediciny 〈russ.〉
Ž. ėksp. teor. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Ėksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki 〈russ.〉
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
Zellst. Pap.	Zellstoff und Papier
Z. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
Ž. fiz. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii 〈russ.〉 [Journal of Physical Chemistry]
Z. Hyg. Inf.-Kr.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. Immunitätsf. Therap.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie
Z. Kälteind.	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. Kinderheilk.	Zeitschrift für Kinderheilkunde
Z. klin. Med.	Zeitschrift für Klinische Medizin
Z. Kr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Kr. Ref.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
Z. Kr. Strukturber.	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
Z. Krebsf.	Zeitschrift für Krebsforschung
Z. med. Ch.	Zeitschrift für Medizinische Chemie
Z. Mühlenw.	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
Z. Naturf.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Naturwiss.	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft
Ž. obšč. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija A:] Žurnal Obščej Chimii 〈russ.〉 [Journal of General Chemistry]
Z. öst. Apoth.-Verein	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines
Z. Pflanzenernähr.	Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik
Z. phys.-chem. Materialf.	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
Z. Pilzk.	Zeitschrift für Pilzkunde
Ž. prikl. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii 〈russ.〉 [Journal of Applied Chemistry]
Ž. prikl. Fiz.	Žurnal Prikladnoj Fiziki 〈russ.〉 Journal of Applied Physics
Ž. rezin. Promyšl.	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti 〈russ.〉 [Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)]
Ž. sach. Promyšl.	Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti 〈russ.〉
Z. Schieß-Sprengstoffw.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie
Z. tech. Biol.	Zeitschrift für Technische Biologie
Ž. tech. Fiz.	[Fiziceskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki 〈russ.〉
Z. tech. Phys.	Zeitschrift für Technische Physik
Z. Textilind.	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
Z. Tierernähr.	Zeitschrift für Tierernährung und Futtermittelkunde
Z. Tierzüchtg.	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
Z. Unters. Lebensm.	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
Z. Verein dtsch. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie
Z. Vitaminf.	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Zymol. Chim. Coll.	Zymologica Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
Z. Zuckerind. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
Z. Zuckerind. Čsl.	Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslowakischen Republik
Ж.	Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva 〈russ.〉. Čast' Chimičeskaja (= Chem. Teil)

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314—319	320—325	326—329	330—337	338—343	344—350	351—357	358—363	364—371	372—377	378—385	386—394	395—401
A. ch.	[7] 22—24	25—27	28—30	[8] 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30
Am.	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36	37—39	40—42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4		5	6	7
Bio. Z.						1	2—6	7—14	15—22	23—29	30—37	38—47	48—57
Bl.	[3] 25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	[4] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14
Chem. N.	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104	105. 106	107. 108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132. 133	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	146. 147	148. 149	150. 151	152. 153	154. 155	156. 157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31—33	34—36	37—39	40—42	43—46	47—49	50—53	54—57	58—63	64—69	70—75	76—82	83—88
J. ind. eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2. 3	4	5. 6	7	8. 9	10—12	13—16
J. Chim. phys.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[7] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63. 64	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36—38	39—41	42—46	47—49	50—53	54—56	57—60	61—64	65—69	70—74	75—77	78—80	81—85
Phys. Rev.	[1] 12. 13	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21	22. 23	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35	[2] 1. 2
Pr. roy. Soc. [A]	67. 68	69. 70	71	72. 73	74—76	77	78. 79	80. 81	82	83	84. 85	86. 87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch.	26—28	29—32	33—37	38—42	43—47	48—51	52—55	56—60	61—64	65—68	69—72	73—78	79—83
Z. El. Ch.	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Z. Kr.	34	35. 36	37	38. 39	40	41	42. 43	44. 45	46	47	48. 49	50	51. 52
Ж.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402—406	407—410	411	412. 413	414—417	418. 419	420. 421	422—425	426—429	430—434	435—440	441—445	446—450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43—45	46—48	49—51	52—54	55—57	58—60	61—63	64—66	67—69	70—72	73—75	76—78	79—81
Ann. Physique	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58—67	68—71	72—77	78—84	85—92	93—100	101—112	113—125	126—133	134—143	144—154	155—166	167—179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129	130. 131	132. 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158. 159	160. 161	162. 163	164. 165	166. 167	168. 169	170. 171	172. 173	174. 175	176. 177	178. 179	180. 181	182. 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62. 63	64	65. 66	67—69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89—92	93—95	96. 97	98—100	101—103	104—107	108—111	112—117	118—123	124—131	132—141	142—150	151—161
Helv.					1	2	3	4	5	6	7	8	9
J. ind. eng. Chem.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. biol. Chem.	17—19	20—23	24—28	29—32	33—36	37—40	41—44	45—49	50—54	55—57	58—61	62—66	67—71
J. Chim. phys.	12	13	14	15	16	17	18	19		20	21	22	23
J. Pharm. Chim.	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. phys. Chem.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. pr.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101—103	104. 105	106	107. 108	109—111	112—114
J. Soc. chem. Ind.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
M.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Ph. Ch.	86—88	89. 90	91		92	93	94—96	97—99	100—102	103—107	108—113	114—118	119—124
Phys. Rev.	[2] 3. 4.	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Pr. roy. Soc. [A]	89. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102—104	105. 106	107—109	110—112
R.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R. A. L.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
Soc.	105. 106	107. 108	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117. 118	119. 120	121. 122	123. 124	125. 126	127. 128	1926
Z. ang. Ch.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. anorg. Ch.	84—89	90—93	94—98	99—101	102—104	105—108	109—114	115—119	120—125	126—131	132—141	142—149	150—158
Z. El. Ch.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Z. Kr.	53	54					55		56	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64
Ж.	46	47	48	49		51	50. 52	53			54. 55	56. 57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451—459	460—467	468—476	477—484	485—491	492—499	500—507	508—514	515—520	521—526	527—532	533—536	537—542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Ann. Phys.	[4] 82—84	85—87	[5] 1—3	4—7	8—11	12—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36
Ann. Physique	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180—191	192—203	204—216	217—229	230—243	244—256	257—267	268—274	275—282	283—288	289—294	295—299	300—302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145							
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70—72	73—75	76—78	79—82	83—86	87—90	91—95	96—99	100—103	104—107	108—110	111—114	115—117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162—172	173—179	180—185	186—193	194—203	204—213	214—222	223—230	231—237	238—244	245—250	251—256	257—261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. eng. Chem.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72—75	76—80	81—84	85—89	90—93	94—98	99—103	104—107	108—111	112—116	117—121	122—126	127—131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim.	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2] 115—11	118. 119	120—123	124—128	129—131	132—135	136—138	139—141	142. 143	144—146	147—149	150. 151	152. 153
J. Soc. chem. Ind.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51—54	55. 56	57. 58	59—61	62	63. 64	65. 66	67—69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125—130	131—139	140—145	146—151	152—157	158—162	163—167	168—171	172—174	175—177	178—180	181. 182	183—185
Ph. Ch. [B]		1	2—6	7—10	11—14	15—19	20—23	24—27	28—30	31—34	35—37	38—41	42—44
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39—42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55. 56
Pr. roy. Soc. [A]	113—116	117—121	122—125	126—129	130—133	134—138	139—142	143—147	148—152	153—157	158—163	164—168	169—173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
Z. anorg. Ch.	159—167	168—176	177—184	185—194	195—202	203—209	210—215	216—220	221—225	226—229	230—234	235—239	240—242
Z. El. Ch.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Z. Kr.	65	66—68	69—71	72—75	76—80	81—83	84—86	87—89	90—92	93—95	96. 97	98. 99	100—102
Ж	59	60	61	62									
Ž. obšč. Chim.					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	Kp	= Siedepunkt
ac.	= alicyclisch	Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
ather.	= ätherisch	lin.	= linear
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	m- (als Stellungsbezeichnung)	= meta-
akt.	= aktiv	m- (als Konzentrationsangabe)	= molar
alkal.	= alkalisch	Min.	= Minute
alkoh.	= alkoholisch	Mitarb.	= Mitarbeiter
ang.	= angular	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Anm.	= Anmerkung	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ar.	= aromatisch	ms-	= meso-
asymm.	= asymmetrisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
At.-Gew.	= Atomgewicht	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
B.	= Bildung	o-	= ortho-
Bac.	= Bacillus	opt.-akt.	= optisch-aktiv
Bact.	= Bacterium	p-	= para-
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	pa_H	= negativer Logarithmus der H-Ionen-Aktivität
ber.	= berechnet	prim.	= primär
bzw.	= beziehungsweise	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
ca.	= circa	racem.	= racemisch
D	= Dichte	RV	= Reduktionsvermögen
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	S.	= Seite
Darst.	= Darstellung	s.	= siehe
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. a.	= siehe auch
ΔF	= Freie Energie	s. o.	= siehe oben
ΔG	= Freie Enthalpie	s. u.	= siehe unten
E	= Erstarrungspunkt	sek.	= sekundär
Einw.	= Einwirkung	spezif.	= spezifisch
EMK	= Elektromotorische Kraft	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stundig
gem.-	= geminal-	symm.	= symmetrisch
Hptw.	= Hauptwerk	Syst. Nr.	= System-Nummer
inakt.	= inaktiv	Temp.	= Temperatur
k (k_s, k_b)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten, bei Ampholyten Dissoziationskonstanten nach der klassischen Theorie	tert.	= tertiär
K (K_S, K_B)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
μ	=	10^{-3} mm
mμ	=	10^{-6} mm
Å	=	10^{-8} cm
l	=	Liter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
γ	=	μg (10^{-6} g)
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Grad Celsius
°K	=	Grad Kelvin (Grad der absoluten Skala)
cal	=	Grammkalorie (kleine Kalorie)
kcal	=	Kilogrammkalorie (große Kalorie)
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2 (jetzt 10^6 dyn/cm^2)
Torr	=	1/760 Atm. (phys.)
Atm. (phys.)	≈	760 mm Hg/cm^2
V	=	Volt
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
Joule	=	Joule
D	=	Debye (10^{-18} el. st. e. $\times$ cm)

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerks befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(Fortsetzung)

V. Sulfinsäuren.

A. Monosulfinsäuren.

1. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n}O_2S$.

Cyclohexansulfinsäure $C_6H_{12}O_2S = C_6H_{11}\cdot SO_2H$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Schwefeldioxyd in Äther bei 0° (GILMAN, PARKER, *Am. Soc.* **46**, 2822; v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63** [1930], 2842). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 33—35° (v. BR., W.). — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum vollständig (v. BR., W.). Beim Erwärmen auf 100° unter Ausschluß von Sauerstoff entstehen Cyclohexansulfonsäure und Cyclohexanthiosulfonsäure-S-cyclohexylester (v. BR., W.).

2. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$.

1. Sulfinsäuren $C_6H_6O_2S$.

Benzolsulfinsäure $C_6H_6O_2S = C_6H_5\cdot SO_2H$ (H 2; E I 3). *B.* Neben Diphenyldisulfid bei längerer Einw. von verd. Natronlauge auf Phenylschwefelchlorid (E II **6**, 295) (LECHER, *B.* 58, 413). Aus Benzolsulfochlorid beim Kochen mit Natriumarsenit-Lösung (GUTMANN, *Fr.* **65**, 251), bei der Einw. von Natriumjodid oder Natriumjodid + Zinkstaub in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* **47**, 191, 194) und bei der Reaktion mit p-Tolylmagnesiumbromid, Styrylmagnesiumbromid (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506) oder dimethyldithiocarbamidsaurem Dimethylamin (E II 4, 577) in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 550). Entsteht neben Azidobenzol bzw. Azidotoluol bei der Umsetzung von Benzolsulfonsäureamid mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid oder o-, m- oder p-Toluoldiazoniumchlorid in überschüssiger Kalilauge (DUTT, WHITEHEAD, WORMALL, *Soc.* **119**, 2092). Neben anderen Verbindungen aus Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester (S. 37) beim Behandeln mit Phenylmercaptan oder β-Naphthylmercaptan in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181) oder mit Methyl- oder Phenylmagnesiumjodid in Äther (MILLER, SM., *Soc.* **127**, 231).

F: 85° (THOMAS, *Soc.* **95** [1909], 343; KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 795). Ultraviolett-Absorption in alkoh. Lösung zwischen 295 und 220 mμ: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 879. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser: ca. $3{,}1\times10^{-2}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19** [1896], 463; vgl. COATS, GIBSON, *Soc.* **1940**, 445).

Benzolsulfinsäure und ihre Salze entfärben Jodlösung in der Kälte nur langsam; erst beim Erwärmen auf 95° wird die für die Oxydation zu Benzolsulfonsäure erforderliche Menge Jod verbraucht (BAZLEN, *B.* **60**, 1479). Gibt mit Zinn(II)-chlorid in siedendem Wasser Thiophenol (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* **56**, 217). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen in Äther mit Thionylchlorid (vgl. H 4) Benzolsulfochlorid und Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester (S. 37), mit Sulfurylchlorid nur Benzolsulfochlorid; durch Erwärmen mit weniger als 1 Mol Phosphortrichlorid in Äther wird es in Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester übergeführt (KN., R.). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen im Rohr mit Chlornitromethan und wenig Alkohol ein alkaliunlösliches Öl und Nitromethyl-phenyl-sulfon (E II **6**, 292) (TRÖGER, NOLTE, *J. pr.* [2] **101**, 143). Bei der Einw. von Phenylschwefelchlorid auf das Silbersalz in Äther unter Kühlung erhält man Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester (LECHER, *B.* 58, 413). Benzolsulfinsäure liefert mit Acetaldehyd in siedendem Äther in Stickstoff-Atmosphäre [α-Oxy-äthyl]-phenyl-sulfon (E II **6**, 292) (BAZLEN, *B.* **60**, 1479). Gibt mit SCHIFFschen Basen in Äther bei Zimmertemperatur Salze, die beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther unter Bildung von benzolsulfonsaurem Anilin, Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester und Aldehyden bzw. Ketonen zerfallen (KN., R., *B.* **56**, 215). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diazoessigester unter verschiedenen Bedingungen: KARVE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 133; *C.* **1926** I, 562.

*H 4, Z. 6 v. u. statt „B. **26**, 109" lies „B. **36**, 109".*

Bei Einw. von Tyrosinase auf ein Gemisch aus Benzolsulfinsäure und Brenzcatechin bei p_H 6,0—6,5 entsteht 2.3(oder 3.4)-Dioxy-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 164° (E II 6, 1080) (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* 21, 1380). Giftwirkung auf Kleidermotten: TITSCHACK, *Z. tech. Biol.* 10, 129; *C.* 1922 III, 947. — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* 50, 794.

Salze der Benzolsulfinsäure.

Hydroxylaminsalz $NH_2\cdot OH + C_6H_6O_2S$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 83° bis 85° (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* 47, 1356). Gibt beim Erhitzen auf 100—110° Benzolsulfonsäureamid. — Natriumsalz (H 6). Ultraviolett-Absorption in alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* 123, 879. — Kupfersalz. Löslich in verd. Essigsäure; löst sich in siedendem Wasser zu 10—15% (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* 56, 217). — Silbersalz (H 6). Löslich in siedendem Wasser zu 40% (KN., R.). — Cadmiumsalz. Löslich in Eisessig; in siedendem Wasser löslich zu 10—15% (KN., R.). — Aluminiumsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser (KN., R.). — Bleisalz. Löslich in verd. Essigsäure; in siedendem Wasser löslich zu 40% (KN., R.). — Chromsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser (KN., R.). — Mangansalz. Löslich in verd. Essigsäure; in siedendem Wasser löslich zu 20% (KN., R.). — Eisen(II)-salz. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren (KN., R.). — Eisen(III)-salz (H 6). Unlöslich in siedendem Wasser, verd. Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln (KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* 50, 792, 797). — Kobaltsalz. Löslich in verd. Mineralsäuren; in siedendem Wasser löslich zu 10—15% (KN., R.). — Nickelsalz. Löslich in verd. Mineralsäuren; in siedendem Wasser löslich zu 10—15% (KN., R.).

Funktionelle Derivate der Benzolsulfinsäure.

Benzolsulfinsäure-chlorid $C_6H_5OClS = C_6H_5\cdot SOCl$ (H 7; E I 3). Zur Bildung aus Benzolsulfinsäure und Thionylchlorid vgl. v. BRAUN, KAISER, *B.* 56, 552; WHALEN, JONES, *Am. Soc.* 47, 1355; RAIFORD, HAZLET, *Am. Soc.* 57 [1935], 2172. — Kp_3: 85—90°; bei der Destillation oberhalb 5 mm Druck findet meist Zersetzung statt (v. BR., K.). — Gibt mit Hydroxylamin in Äther unter Kühlung Benzolsulfonsäure-amid (WH., J.). Liefert mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol Diphenyldisulfid, Äthylen-bis-phenylsulfon (E II 6, 291) und geringe Mengen einer Verbindung vom Kp_2: 40° (Schmelzpunkt des Hydrochlorids 185°) (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* 47, 250).

Benzolsulfinsäure-amid $C_6H_7ONS = C_6H_5\cdot SO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 121° (v. BRAUN, KAISER, *B.* 56, 553). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Äther (v. BR., K.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in absol. Alkohol oder beim Aufbewahren mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol Benzolsulfonsäureamid (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* 47, 1356).

Benzolsulfinsäure-dimethylamid $C_8H_{11}ONS = C_6H_5\cdot SO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfinsäurechlorid und Dimethylamin in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* 56, 553). — Gelbes Öl. Kp_{2-3}: ca. 90°. Sehr leicht löslich in Äther. Etwas löslich in verd. Säuren.

Substitutionsprodukte der Benzolsulfinsäure.

2-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Kupfer auf eine mit Schwefeldioxyd gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 2-Chlor-anilin unter Kühlung (HANKE, *Am. Soc.* 45, 1327). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in Eisessig [2-Chlor-phenyl]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 2347).

3-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HANKE, *Am. Soc.* 45, 1326). — Nadeln. F: 81°. Leichter löslich in Wasser als 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1). — Reagiert mit Quecksilber(II)-acetat wie die vorangehende Verbindung.

4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS = C_6H_4Cl\cdot SO_2H$ (H 7; E I 3). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von [4-Chlor-benzolsulfonyl]-[2-nitro-phenyl]-disulfid (S. 38) mit der Natriumverbindung des Acetylacetons (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* 1927, 1387). Bildung aus den S-Arylestern der 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1) (S. 37): MILLER, SM., *Soc.* 127, 231, 232, 233; BR., SM., *Soc.* 1926, 1727. — Blättchen. F: 99° (HANKE, *Am. Soc.* 45, 1325), 100—102° (DAVIES, WOOD, *Soc.* 1928, 1126). — Abspaltung von Chlor durch wäßrig-alkoholische Kalilauge zwischen 100° und 170°: D., W., *Soc.* 1928, 1128. Reagiert mit Quecksilber(II)-acetat wie die vorangehenden Verbindungen (H., *Am. Soc.* 45, 1326). — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* 50, 794. — Ammoniumsalz (D., W.). — $Fe(C_6H_4O_2ClS)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (KR., S., *Am. Soc.* 50, 792, 797).

2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfit und Natronlauge (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 179). Bildung aus 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-arylestern: SM., G., *Soc.* **125**, 181; MILLER, SM., *Soc.* **127**, 232, 233; BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1726. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nach SMILES, GIBSON bei 122°, nach KRISHNA, SINGH (*Am. Soc.* **50**, 795) bei 180—182°. — Das Natriumsalz liefert in wäßr. Lösung bei der Einw. von alkoh. Jodlösung 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid (S. 30) (G., MILLER, SM., *Soc.* **127**, 1823). Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure in viel Wasser auf dem Wasserbad entsteht 2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] (S. 38) (SM., G.). — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: K., SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794. — $Fe(C_6H_3O_2Cl_2S)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (K., SINGH, *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

SO₂H · Cl · Cl (Formel)

2-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kupfer auf eine gekühlte, mit Schwefeldioxyd gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 2-Brom-anilin (HANKE, *Am. Soc.* **45**, 1328). — Krystalle (aus Benzol). F: 130°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in Eisessig [2-Brom-phenyl]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 2347).

3-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2H$. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin analog der vorangehenden Verbindung (HANKE, *Am. Soc.* **45**, 1328). Beim Schütteln von 3-Brom-benzol-sulfonsaure-(1)-chlorid (H 57) mit Natriumsulfit-Lösung (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1252). — F: 73° (T., S.), 88° (H.).

4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2H$ (H 7; E I 3). F: 115° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1252).

2.5-Dibrom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Dibrom-sulfonsäure-(1)-chlorid (H 60) mit Natriumsulfit und Eis (KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794). — F: 140°. — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: K., S. — $Fe(C_6H_3O_2Br_2S)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren.

SO₂H · Br · Br (Formel)

2-Jod-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2IS = C_6H_4I \cdot SO_2H$. F: 108° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

4-Jod-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2IS = C_6H_4I \cdot SO_2H$ (H 7). *B.* Bei der Einw. von Kupfer auf eine gekühlte, mit Schwefeldioxyd gesattigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 4-Jod-anilin (HANKE, *Am. Soc.* **45**, 1328). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unvollständig bei ca. 100°. Löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in Eisessig [4-Jod-phenyl]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 2347).

2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (E I 4). *B.* Durch Zugeben von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Benzol zu Hydrazinhydrat in Alkohol bei höchstens 60° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1053). Bei der Einw. von Kupfer auf eine eisgekühlte, mit Schwefeldioxyd gesattigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 2-Nitro-anilin (KHARASCH, CHALKLEY, *Am. Soc.* **43**, 611). — Hellgelbe Krystalle. F: 138—139° (D., D.).

3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 8). *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in die warme Lösung eines Natriummercaptids (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1250). Neben 2'.5'-Dichlor-3-nitro-diphenyldisulfid (E II **6**, 309) bei der Einw. von 2.5-Dichlor-thiophenol auf 3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[3-nitro-phenylester] (S. 39) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181).

4-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 8; E I 4). *B.* In schlechter Ausbeute beim Eintragen von Kupferpulver in eine gekühlte, mit Schwefeldioxyd gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 4-Nitro-anilin (KHARASCH, CHALKLEY, *Am. Soc.* **43**, 612).

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_4NClS$, s. nebenstehende Formel (E I 4). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Hydrazobenzol in siedendem Äther (RIESS, *M.* **50**, 267). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 108°. — Silbersalz. Gelb.

SO₂H · NO₂ · Cl (Formel)

6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_4NClS$, s. nebenstehende Formel (E I 4). *B.* Beim Schütteln von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfit-Lösung und Eis (KRISHNA, *Soc.* **123**, 157, 2787). — Tafeln (aus Wasser). F: 139° (KR., *Soc.* **123**, 157). — Liefert beim Kochen mit Natrium-phenolat-Lösung 4-Nitro-diphenyläther-sulfinsäure-(2) (S. 12) (KR., *Soc.* **123**, 2783); reagiert analog mit Thiophenol und den Homologen und Substitutionsprodukten beider Verbindungen

SO₂H · Cl · NO₂ (Formel)

(KR., *Soc.* **123**, 157, 2785, 2788; FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 192). Gibt beim Aufbewahren mit Phenol in konz. Schwefelsäure 6′-Chlor-3′-nitro-4-oxy-diphenylsulfid (E II **6**, 852) (KR., *Soc.* **123**, 2784). — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: KR., SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794. — Natriumsalz. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol) (KR., *Soc.* **123**, 2787). — Eisen(III)-salz $Fe(C_6H_3O_4NClS)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (KR., SINGH, *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

2. Sulfinsäuren $C_7H_8O_2S$.

1. ***Toluol-sulfinsäure-(2), o-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 8; E I 4). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser: ca. $3{,}4 \times 10^{-2}$ (COATS, GIBSON, *Soc.* **1940**, 445).

4-Nitro-toluol-sulfinsäure-(2) $C_7H_7O_4NS$, Formel I. *B.* Beim Schütteln von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumsulfit in alkal. Lösung (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3220). — Gelbliche Tafeln. F: 127—128°. — Ziemlich beständig an der Luft. Liefert beim Kochen mit 50%iger wäßrig-alkoholischer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung [5-Nitro-2-methyl-phenyl]-quecksilberchlorid (Syst. Nr. 2347). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_4NS + 2H_2O$. — Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_6O_4NS)_3$.

2. ***Toluol-sulfinsäure-(3), m-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$.

4-Jod-toluol-sulfinsäure-(3) $C_7H_7O_2IS$, Formel II. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von schwefliger Säure in warmem Alkohol 6.6′-Dijod-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfid (E II **6**, 367) (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

I. CH_3, SO_2H, NO_2 II. CH_3, SO_2H, I III. CH_3, SO_2H, NO_2 IV. CH_3, O_2N, SO_2H

4-Nitro-toluol-sulfinsäure-(3) $C_7H_7O_4NS$, Formel III. *B.* Durch Einw. von Natriumsulfit auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid in alkal. Lösung (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3222). — Krystalle. F: 112—113°. — Liefert beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid in 50%igem Alkohol [6-Nitro-3-methyl-phenyl]-quecksilberchlorid (Syst. Nr. 2347). — Eisen(III)-salz. Schwer löslich.

6-Nitro-toluol-sulfinsäure-(3) $C_7H_7O_4NS$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von siedendem Barytwasser auf 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-[4-nitro-3-methyl-phenylhydrazid] (Syst. Nr. 2070) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 642). — Nadeln. — Liefert bei langem Kochen mit einer 50%igen wäßrig-alkoholischen Lösung von Quecksilber(II)-chlorid [4-Nitro-3-methyl-phenyl]-quecksilberchlorid. — $Fe(C_7H_6O_4NS)_3$.

3. ***Toluol-sulfinsäure-(4), p-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 9; E I 4). *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht aus α.β-Bis-p-tolylsulfon-äthylen (E II **6**, 397) und Phenylhydrazin in Alkohol, neben dem Phenylhydrazon des p-Tolylsulfon-acetaldehyds (FROMM, SIEBERT, *B.* **55**, 1029). Das Hydrazinsalz entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-phenylester mit Hydrazin auf 130—135° oder beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-hydrazid mit wasserfreiem Hydrazin (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 128, 129). p-Toluolsulfinsäure entsteht aus p-Toluolsulfonsäure-chlorid bei der Einw. von Natriumjodid in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 44), bei der Umsetzung mit aktiviertem Magnesium in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 805), bei der Einw. von Butylmagnesiumbromid, Cyclohexylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (GI., FO., *Am. Soc.* **51**, 3506) oder bei der Reaktion mit Piperidin und Schwefelkohlenstoff in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 551). Bei der Umsetzung von p-Toluolsulfonsäure-amid mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid oder o-, m- oder p-Toluoldiazoniumchlorid in überschüssiger Kalilauge, neben Azidobenzol bzw. Azidotoluol (DUTT, WHITEHEAD, WORMALL, *Soc.* **119**, 2090). Entsteht neben anderen Produkten aus p-Toluolthiosulfonsäure-S-arylestern (S. 70) beim Behandeln mit Arylmercaptanen in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181; MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 232), mit Malonester, Cyanessigester oder Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1725) oder mit Phenyl- oder Benzylmagnesiumchlorid in siedendem Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 858). Neben anderen Verbindungen aus Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (S. 71) beim Kochen mit β-Naphthol-

natrium in Alkohol (Br., Child, Smiles, *Soc.* **1927**, 1385) oder mit Arylmercaptanen in Alkohol (Footner, Smiles, *Soc.* **127**, 2890). Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (Gilman, Heck, *Am. Soc.* **50**, 2229).

F: 86—87° (Dutt, Whitehead, Wormall, *Soc.* **119**, 2090; Krishna, Singh, *Am. Soc.* **50**, 795; Thomas, *Soc.* **95** [1909], 344). Röntgenabsorptionsspektrum: Aoyama, Kimura, Nishina, *Z. Phys.* **44**, 814; *C.* **1927** II, 2646; vgl. a. Christiansen, *Z. El. Ch.* **34**, 639. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser: ca. $2,2 \times 10^{-2}$ (Lovén, *Ph. Ch.* **19** [1896], 463; vgl. Coats, Gibson, *Soc.* **1940**, 445). — Das Natriumsalz gibt mit Quecksilber(II)-chlorid in siedender wäßriger Lösung p-Tolyl-quecksilberchlorid (Syst. Nr. 2347) (Whitmore, Hamilton, Thurman, *Am. Soc.* **45**, 1067). Mit β-Chlor-äthylalkohol in Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbad erhält man [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon (E II **6**, 396) (Fromm, Kohn, *B.* **54**, 323). Liefert beim Kochen mit Phenyl-benzoyl-acetylen in Alkohol zwei stereoisomere β-p-Tolylsulfon-chalkone (E II 8, 224) (Kohler, Barrett, *Am. Soc.* **46**, 752). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die alkal. Lösung entsteht Benzoldiazo-p-tolylsulfon (Syst. Nr. 2092) (D., Whitehead, Wo., *Soc.* **119**, 2091). Beim Kochen mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther entsteht p-Tolylbenzyl-sulfoxyd (E II **6**, 429) (Gilman, Smith, Parker, *Am. Soc.* **47**, 858). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Anisol eine blaue Färbung (D., Whitehead, Wo.). — Maßanalytische Bestimmung mit Eisen(III)-chlorid auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: Krishna, Singh, *Am. Soc.* **50**, 794.

Hydrazinsalz (H 11). F: 118° (Freudenberg, Hess, **448**, 128). — Chlormagnesiumsalz $ClMgC_7H_7O_2S + (C_2H_5)_2O$. Gelber Niederschlag (Gilman, Fothergill, *Am. Soc.* **50**, 805). — Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_7O_2S)_3$. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (Krishna, Singh, *Am. Soc.* **50**, 792, 794). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_8O_2S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (Fromm, Siebert, *B.* **55**, 1029).

Funktionelle Derivate der p-Toluolsulfinsäure.

p-Toluolsulfinsäure-methylester $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Methanol unter kontinuierlichem Abdestillieren des feuchten und Zuführen trockenen Methanols (Houssa, Kenyon, Phillips, *Soc.* **1929**, 1708). — n_D^{20}: 1,5436.

p-Toluolsulfinsäure-äthylester[1]) $C_9H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$.

a) Inaktive Form, dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester (H 12). *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Alkohol unter kontinuierlichem Abdestillieren des feuchten und Zuführen trockenen Alkohols (Houssa, Kenyon, Phillips, *Soc.* **1929**, 1707). Aus p-Toluolsulfinsäurechlorid und Alkohol bei Einw. von wasserfreiem Kaliumcarbonat in Äther bei Zimmertemperatur oder von Pyridin in Petroläther bei —10° (Ph., *Soc.* **127**, 2569, 2570). — $Kp_{0,1}$: 99—104° (Ph.). $D_4^{18,5}$: 1,120; D_4^{35}: 1,105; $D_4^{50,5}$: 1,090 (Sugden, *Soc.* **127**, 2570); D_4^{25}: 1,114 (Ph.). Oberflächenspannung bei 18°: 38,48, bei 32°: 37,03, bei 49,5°: 35,23 dyn/cm (S.). Parachor: S.; s. a. Mumford, Ph., *Soc.* **1929**, 2121. n_D^{25}: 1,5309 (Ph.). — Wird an feuchter Luft langsam oxydiert und verseift (Ph., *Soc.* **127**, 2553). Gibt beim Erwärmen mit 0,5 Mol l-Octanol-(2) unter vermindertem Druck auf 40—60° und anschließenden fraktionierten Destillieren optisch unreinen l-p-Toluolsulfinsäure-äthylester und (durch Waldensche Umkehrung) optisch unreinen l-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester (Ph., *Soc.* **127**, 2577). Liefert bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid in Äther p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd (E II **6**, 429) (Gilman, Robinson, Beaber, *Am. Soc.* **48**, 2717).

b) Rechtsdrehende Form, d-p-Toluolsulfinsäure-äthylester[2]). *B.* Durch Kochen von l-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester (S. 9) oder l-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester (S. 9) mit Alkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat (Phillips, *Soc.* **127**, 2580, 2581). Entstand einmal in sehr unreiner Form aus p-Toluolsulfinsäurechlorid in Petroläther bei ½-stdg. Aufbewahren mit 0,5 Mol l-Octanol-(2) in Pyridin und nachfolgendem Umsetzen mit 1 Mol Alkohol (Ph., *Soc.* **127**, 2581). — $Kp_{<0,1}$: 65°. n_D^{25}: 1,5309. Höchster beobachteter Drehwert (Präparat aus l-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester) $\alpha_{546,1}^{25}$: +16,56° (unverdünnt; l = 10 cm).

[1]) Zur optischen Aktivität der Sulfinsäureester vgl. H. Phillips, *Soc.* **127**, 2552, 2554; J. Meisenheimer, W. Theilacker und K. Ziegler in K. Freudenberg, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1160, 1180, 1190. Nach der quantenmechanischen Valenztheorie werden die drei Bindungsnachbarn des Schwefels in den Sulfinsäureestern und Sulfoxyden ebenso wie in den Sulfoniumsalzen unter Inanspruchnahme von drei 3p-Elektronen des Schwefels (Eigenfunktion ψ_{ppp}) gebunden, woraus sich zwangsläufig eine pyramidale Konfiguration ergibt (vgl. dazu z. B. Artmann, *Z. Naturforsch.* **1** [1946], 429; Zimmerman, *J. chem. Physics* **17** [1949], 598; H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, Quantum Chemistry [New York 1944], S. 231). Dabei ist es in erster Näherung ohne Belang, ob die S-O-Bindung „semipolar" ist oder gemäß neuerer Auffassung (vgl. G. M. Phillips, Hunter, Sutton, *Soc.* **1945**, 146; Barnard, Fabian, Koch, *Soc.* **1949**, 2453; Moffitt, *Pr. roy. Soc.* [A] **200** [1950], 409, 424) durch Beteiligung von 3d-Elektronen vorwiegend Doppelbindungscharakter besitzt.

[2]) Zur optischen Reinheit vgl. die Vorbemerkung bei p-Toluolsulfinsäure-octyl-(2)-ester, S. 8.

c) Linksdrehende Form, l-p-Toluolsulfinsäure-äthylester[1]. Neben l-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester (S. 9) beim Erwärmen des inaktiven Äthylesters mit 0,5 Mol l-Octanol-(2) unter vermindertem Druck (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2577). — n_D^{25}: 1,5309. $\alpha_{546,1}^{25}$: —6,74° (unverdünnt; l = 10 cm). — Liefert bei 18-stdg. Kochen mit Butylalkohol unter 15 mm Druck schwach rechtsdrehenden p-Toluolsulfinsäure-butylester (PH., *Soc.* **127**, 2583).

p-Toluolsulfinsäure-butylester $C_{11}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

a) Inaktive Form, dl-p-Toluolsulfinsäure-butylester. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure-chlorid und Butylalkohol in Äther bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2570). — $Kp_{0,1}$: 90—95°; D_4^{25}: 1,066; n_D^{25}: 1,5195 (PH.). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther Phenyl-p-tolyl-sulfoxyd (E II **6**, 394) und Butylalkohol (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2717).

b) Rechtsdrehende Form, d-p-Toluolsulfinsäure-butylester[1]. *B.* Ein stark racemisiertes Präparat entsteht aus optisch unreinem l-p-Toluolsulfinsäure-äthylester bei 18-stdg. Kochen mit Butylalkohol unter 15 mm Druck (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2583). — n_D^{25}: 1,5159. $\alpha_{546,1}^{25}$: +0,32° (unverdünnt; l = 10 cm).

c) Linksdrehende Form, l-p-Toluolsulfinsäure-butylester[1]. *B.* Analog dem linksdrehenden Äthylester (s. o.) (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2579). — D_4^{25}: 1,066. n_D^{25}: 1,5195. $\alpha_{546,1}^{25}$: —9,18° (unverdünnt; l = 10 cm). Racemisiert sich teilweise bei der Destillation im Vakuum.

p-Toluolsulfinsäure-octyl-(2)-ester, p-Toluolsulfinsäureester des Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{24}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Der Grad der optischen Reinheit der im folgenden beschriebenen Präparate hängt offenbar stark vom Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien, dem Grad des Umsatzes und dem Umfang der Phasentrennung durch anschließende fraktionierte Destillation ab. Vermutlich handelt es sich daher in allen Fällen nur um angereicherte Fraktionen[2]. Bei längerem Stehenlassen wird Mutarotation beobachtet, die im Fall des l-Octanols-(2) stets zu dem gleichen Endwert $\alpha_{546,1}^{25}$: —19,0° (l = 10 cm) führt, entsprechend einem Gleichgewicht der diastereoisomeren Ester (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2561; vgl. a. KENYON, PH., *Soc.* **1930**, 1681). Die Mutarotation beruht nach ZIEGLER, WENZ (*A.* **511** [1934], 109) auf der katalytischen Wirkung von p-Toluolsulfonsäure und Octanol-(2) und bleibt deshalb bei sorgfaltiger Reinigung und Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit aus.

a) dl-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester. *B.* Durch längeres Erhitzen von dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester mit 1 Mol l-Octanol-(2) unter 15 mm Druck auf 100° (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2572, 2574; vgl. HOUSSA, KENYON, PH., *Soc.* **1929**, 1708). Durch Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit l-Octanol-(2) unter azeotroper Entfernung des Wassers mit Benzol (H., K., PH.). Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäure-chlorid und ca. 1 Mol l-Octanol-(2) mit Kaliumcarbonat in Äther bei Raumtemperatur (PH., *Soc.* **127**, 2570) oder mit Pyridin in Petroläther unterhalb 0° (PH., *Soc.* **127**, 2571, 2575). — $Kp_{<0,1}$: 122—124°; n_D^{19}: 1,5078; α_D^{14}: —21,16° (unverdünnt; l = 10 cm) (PH., *Soc.* **127**, 2572). n_D^{20}: 1,5038; $\alpha_{546,1}^{20}$: —28,2° (unverdünnt; l = 10 cm) (HOUSSA, KENYON, PH., *Soc.* **1929**, 1708). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton in Gegenwart von Magnesiumsulfat p-Toluolsulfonsäure-l-octyl-(2)-ester (PH., *Soc.* **127**, 2586). Beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung erhält man unter anderem rechtsdrehendes 2-Chlor-octan, mit Brom bei 0° in Chloroform entstehen unter anderem rechtsdrehendes 2-Brom-octan und x-Dibrom-octan (H., K., PH., *Soc.* **1929**, 1708, 1709). Beim Behandeln mit Eisessig bei Raumtemperatur entsteht Essigsäure-l-octyl-(2)-ester (PH., *Soc.* **127**, 2571).

b) dl-p-Toluolsulfinsäure-d-octyl-(2)-ester. *B.* Aus dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester und d-Octanol-(2) analog dem l-Octyl-(2)-ester (HOUSSA, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 1709). Über Bildung bei Einw. von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf Chlorameisensäure-d-octyl-(2)-ester vgl. H., PH., *Soc.* **1929**, 2515. — n_D^{26}: 1,5054; $\alpha_{546,1}^{20,5}$: +30,76° (unverdünnt; l = 10 cm) (H., K., PH., *Soc.* **1929**, 1710). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei Gegenwart von Magnesiumsulfat p-Toluolsulfonsäure-d-octyl-(2)-ester (PH., *Soc.* **127**, 2586). Liefert bei der Einw. von Chlorwasser p-Toluolsulfonsäure-chlorid, linksdrehendes 2-Chlor-octan, etwas Octylen und andere Produkte (H., K., PH., *Soc.* **1929**, 1709). Bei der Einw. von verdünnter unterchloriger Säure erhält man p-Toluolsulfonsäure-chlorid, p-Toluolsulfonsäure-d-octyl-(2)-ester, Octylen, linksdrehendes 2-Chlor-octan und l-Octanol-(2) (H., K., PH., *Soc.* **1929**, 1710). Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge d-Octanol-(2) (H., PH.).

c) d-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester. *B.* Neben einer linksdrehenden Fraktion bei Einw. von ca. 1 Mol l-Octanol-(2) auf p-Toluolsulfinsäure-chlorid in Pyridin unterhalb 0° und anschließender fraktionierter Destillation (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2561, 2575). — D_4^{25}: 1,005. n_D^{25}: 1,5055. α_D^{25}: +13,34°; $\alpha_{546,1}^{25}$: +15,28°; $\alpha_{435,9}^{25}$: +31,48° (unverdünnt; l = 10 cm) (PH., *Soc.* **127**, 2575).

---

[1]) Zur optischen Reinheit vgl. die Vorbemerkung bei p-Toluolsulfinsäure-octyl-(2)-ester, s. o.

[2]) Vgl. in diesem Zusammenhang auch die Rechtsdrehung des d-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylesters (S. 9).

d) l-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester. *B.* Durch längeres Erhitzen von dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester mit 1 Mol l-Octanol-(2) unter 15 mm Druck auf 100° und mehrfache fraktionierte Destillation im Hochvakuum (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2572, 2574). Entsteht neben l-p-Toluolsulfinsäure-äthylester beim Erhitzen von dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester mit 0,5 Mol l-Octanol-(2) (PH., *Soc.* **127**, 2579). — $Kp_{<0,1}$: 98—102°; D_4^{25}: 1,010; n_D^{25}: 1,5051; höchste beobachtete Drehung $\alpha_{546,1}^{25}$: —83,04°; $\alpha_{435,9}^{25}$: —156,4° (unverdünnt; l = 10 cm) (PH., *Soc.* **127**, 2574). — Wird durch Erhitzen mit Alkohol und Kaliumacetat auf 100° unter Waldenscher Umkehrung zu d-p-Toluolsulfinsäure-äthylester umgeestert (PH., *Soc.* **127**, 2580).

p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester $C_{17}H_{26}O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$.

a) Rechtsdrehende Form, d-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester[1]). *B.* Neben l-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäure-chlorid mit l-Menthol in Pyridin bei —10° (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2576). — Zersetzt sich unter 0,05 mm Druck bei ca. 190°. Höchste beobachtete Drehwerte: $[\alpha]_{546,1}^{17}$: +35,0° (Aceton; c = 3); $\alpha_{546,1}^{17}$: +40° (unverdünnt; l = 10 cm). — Lagert sich in unverdünntem Zustand und in Aceton-Lösung langsam in linksdrehenden p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester um. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei Gegenwart von Magnesiumsulfat p-Toluolsulfonsäure-l-menthylester.

b) Linksdrehende Form, l-p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester[1]). *B.* Bei 48-stdg. Erwärmen von äquivalenten Mengen dl-p-Toluolsulfinsäure-äthylester mit l-Menthol auf 60° unter 15 mm Druck und wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßr. Aceton (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2575). Bildung aus der rechtsdrehenden Form s. oben. — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 108—109°. $[\alpha]_{546,1}^{17}$: —239,9°; $[\alpha]_{435,9}^{17}$: —433,8° (Aceton; c = 2,6). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei Gegenwart von Magnesiumsulfat p-Toluolsulfonsäure-l-menthylester. Gibt bei 60-stdg. Kochen mit Alkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat optisch unreinen d-p-Toluolsulfinsäure-äthylester (S. 7) und l-Menthol (PH., *Soc.* **127**, 2581).

p-Toluolsulfinsäure-chlorid $C_7H_7OClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SOCl$ (H 13; E I 5). Zur Bildung aus p-Toluolsulfinsäure und Thionylchlorid vgl. a. PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2569. — Kp_4: 115—120°; bei höheren Drucken findet meist Zersetzung statt (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 553). — Gibt mit Hydroxylamin in Wasser oder Benzol p-Toluolsulfonsäure-amid (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* **47**, 1357). Gibt bei der Umsetzung mit 0,5 Mol l-Menthol und Pyridin in Petroläther und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Anilin linksdrehenden p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester und linksdrehendes p-Toluolsulfinsäure-anilid (Syst. Nr. 1665) (PH., *Soc.* **127**, 2554, 2583). Das mit 0,5 Mol l-Octanol-(2) und Pyridin umgesetzte Chlorid ergab bei der Einw. von Anilin linksdrehendes p-Toluolsulfinsäure-anilid, bei der Einw. von Alkohol einmal rechtsdrehenden p-Toluolsulfinsäure-äthylester (S. 7) (PH., *Soc.* **127**, 2554, 2582, 2583).

p-Toluolsulfinsäure-amid $C_7H_9ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäurechlorid und Ammoniak in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 553). — Nadeln. F: 120°.

Substitutionsprodukte der p-Toluolsulfinsäure.

2-Nitro-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_7O_4NS$, Formel I (H 13). *B.* Bei der Einw. von Kupferpulver auf eine mit Schwefeldioxyd gesättigte schwefelsaure Lösung von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol bei 0° und nachfolgenden Verseifung des Reaktionsprodukts mit heißem Ammoniak (COFFEY, *Soc.* **1926**, 642). — F: 95°. — Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-quecksilberchlorid (Syst. Nr. 2347).

6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_6O_4NClS$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Benzol + Alkohol bei 40° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1052). — Gelbliche Nadeln. F: 131,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in kaltem Wasser. — Bei der Einw. von Dimethylsulfat in Natronlauge, besser bei der Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid erhält man Methyl-[5-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfon (E II **6**, 401). Liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad 6-Chlor-3-nitro-toluol.

I. II. III. IV. V.

4. ***Toluol-ω-sulfinsäure, Benzylsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2H$ (H 13). *B.* Beim Kochen von α.α'-Bis-benzylsulfon-aceton (E II **6**, 433) mit alkoh. Natronlauge (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1358). Beim Kochen von Benzylsulfonsäure-hydrazid mit Wasser

[1]) Siehe S. 8 Anmerkung 1.

(CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 95). Das Phenylhydrazinsalz entsteht aus α.β-Bis-benzylsulfon-äthylen (E II **6**, 431) und Phenylhydrazin in Alkohol, neben Benzylsulfonacetaldehyd-phenylhydrazon (Syst. Nr. 1981) (FR., LANDMANN, *B.* **56**, 2294). — Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid in alkal. Lösung Dibenzylsulfon (FR., K., T.). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_8O_2S$. Blättchen (aus Alkohol). F: 181° (FR., L.).

3. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-8}O_2S$.

1. Sulfinsäuren $C_9H_{10}O_2S$.

Hydrinden-sulfinsäure-(5) $C_9H_{10}O_2S$, Formel III auf S. 9. *B.* Aus Hydrinden-sulfonsäure-(5)-chlorid durch Reduktion (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 106). — Krystalle. F: 71—72°.

2. Sulfinsäuren $C_{10}H_{12}O_2S$.

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfinsäure-(6), Tetralin-sulfinsäure-(6) $C_{10}H_{12}O_2S$, Formel IV auf S. 9. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von piperidinodithioameisensaurem Piperidin auf 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 551). — Nadeln. F: 87—88°. — Eisen(III)-salz. Schwer löslich in Wasser.

4. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-10}O_2S$.

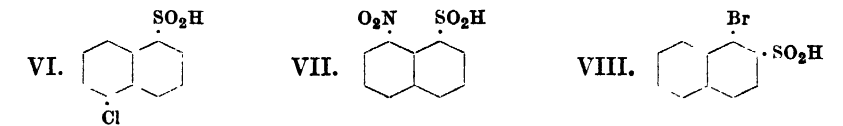
3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfinsäure-(7), Tetraphthensulfinsäure $C_{12}H_{14}O_2S$, Formel V auf S. 9. *B.* Durch Reduktion von 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7)-chlorid mit Zinkstaub in Äther (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1685). — Würfel (aus Alkohol). F: 102—103°.

5. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-12}O_2S$.

1. Sulfinsäuren $C_{10}H_8O_2S$.

1. *Naphthalin-sulfinsäure-(1), α-Naphthalinsulfinsäure* $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2H$.

5-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(1) $C_{10}H_7O_2ClS$, Formel VI. *B.* Durch Erwärmen von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfit und Natriumdicarbonat in Wasser (REISSERT, *B.* **55**, 873). — Blättchen. Zersetzt sich von 220° an unter Verkohlung. — Wird durch Bromwasserstoff in Eisessig zu Bis-[5-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid (E II **6**, 589) reduziert.



8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) $C_{10}H_7O_4NS$, Formel VII (H 16). *B.* Durch Erwärmen von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfit und Natriumdicarbonat in Wasser auf 40° (REISSERT, *B.* **55**, 862). — Krystalle. Verpufft bei 110° unter Abscheidung von Kohle. Zersetzt sich beim Lösen in konz. Salzsäure. Wird beim Reiben stark elektrisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — Färbt sich am Licht bräunlich. Liefert beim Behandeln mit Eisen(II)-sulfat in verd. Natronlauge unter Kühlung 8-Amino-naphthalin-sulfinsäure-(1). Bei der Reduktion mit Bromwasserstoff in Eisessig erhält man Bis-[8-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid (E II **6**, 589) und ein bromhaltiges Produkt.

2. *Naphthalin-sulfinsäure-(2), β-Naphthalinsulfinsäure* $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2H$ (H 16; E I 5). *B.* Beim Behandeln von β-naphthalinthiosulfonsaurem Natrium (S. 102) mit Kaliumcyanid-Lösung (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 214). Beim Erwärmen von β-Naphthalinsulfhydroxamsäure (S. 102) mit Natronlauge auf 60° (ANGELI, BIGIAVI, JOLLES, *R. A. L.* [6] **8**, 120). — Liefert beim Verreiben mit 1 Mol Naphthochinon-(1.2) in wenig Essigsäure [Naphthyl-(2)]-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon (E II **6**, 1095) (HINSBERG, *B.* **58**, 1336).

1-Brom-naphthalin-sulfinsäure-(2) $C_{10}H_7O_2BrS$, Formel VIII. *B.* Bei der Einw. von alkal. Natriumsulfit-Lösung auf 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 211). Beim Diazotieren von 1-Brom-naphthylamin-(2) bei 0° und Behandeln des

Reaktionsprodukts mit Schwefeldioxyd und Kupfer (C., SM.). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 146°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Sättigen der heißen alkoholischen Lösung mit Schwefeldioxyd unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-disulfid (E II 6, 613). Gibt beim Schmelzen mit β-Naphthol [1-Brom-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (E II 6, 945).

Chlorid $C_{10}H_6OClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SOCl$. *B.* Aus der Säure und warmem Thionylchlorid (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 211). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 110°.

1-Jod-naphthalin-sulfinsäure-(2) $C_{10}H_7O_2IS$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von 1-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Alkalisulfit (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145). — F: 143°. Schwer löslich. — Gibt beim Behandeln mit schwefliger Säure und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in heißem Alkohol Bis-[1-jod-naphthyl-(2)]-disulfid (E II 6, 613).

2. Sulfinsäuren $C_{11}H_{10}O_2S$.

1-Methyl-naphthalin-sulfinsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_2S$, Formel X. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Zinkstaub und Wasser (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114—115° (unter Braunfärbung). Verkohlt oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe, die bald in ein schmutziges Grun übergeht. — Natriumsalz $NaC_{11}H_9O_2S + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei mäßigem Erwarmen. — Kupfersalz $Cu(C_{11}H_9O_2S)_2$. Hellgrüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

IX. (I; $\cdot SO_2H$) X. (CH_3; SO_2H) XI. ($\cdot SO_2H$)

6. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-14}O_2S$.

Diphenyl-sulfinsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_2S$, Formel XI (H 17). *B.* Aus Diphenyl-sulfonsäure-(4)-chlorid durch Einw. von Natriumjodid in Aceton bei Zimmertemperatur (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 46). — F: 70°.

B. Disulfinsäuren.

1. Disulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_4S_2$.

Disulfinsäuren $C_6H_6O_4S_2$.

1. ***Benzol-disulfinsäure-(1.2), o-Benzoldisulfinsäure*** $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumsulfit-Lösung auf Benzol-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1825). Bei der Spaltung von N.N-o-Benzoldisulfonyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 4401) mit wäßr. Ammoniak (H., SM.; vgl. SUZUKI, *Soc.* **94** [1908], 871). — Krystallin. — Geht nach kurzer Zeit in ein unlösliches Produkt über. Das Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Methyljodid 1.2-Bis-methylsulfon-benzol (E II 6, 800).

2. ***Benzol-disulfinsäure-(1.3), m-Benzoldisulfinsäure*** $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$ (H 17; E I 6). F: 118—119°(?) (KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 795). — Maßanalytische Bestimmung auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: K., S. — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_4S_2 + H_2O$. Sternfömige Aggregate. F: 113—115° (SUZUKI, *Soc.* **94** [1908], 871). — Silbersalz $Ag_2C_6H_4O_4S_2$. Krystalle (SU.). — Eisen(III)-salz $Fe_2(C_6H_4O_4S_2)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (K., SI., *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

Verbindung $C_6H_5O_5NS_2$ (H 18). Besitzt auf Grund der Mol.-Gew.-Bestimmung wahrscheinlich die Konstitution $HO \cdot N{<}^{SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2}_{SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2}{>}N \cdot OH$ (s. Syst. Nr. 4669) (SUZUKI, *Soc.* **94** [1908], 871).

3. ***Benzol-disulfinsäure-(1.4), p-Benzoldisulfinsäure*** $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$ (H 18). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure p-Benzoldisulfonylhydroxylamin (Syst. Nr. 4669) (SUZUKI, *Soc.* **94** [1908], 871). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_4S_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 200°. — Silbersalz. Amorph.

2. Disulfinsäuren $C_nH_{2n-14}O_4S_2$.

Diphenyl-disulfinsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid mit Alkalisulfit (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1148). — Nadeln (aus Wasser). F: 143° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Mineralsäuren ein amorphes Produkt (unlöslich in geschmolzenem Naphthalin und Diphenyl).

$HO_2S \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot SO_2H$

C. Oxy-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Sulfinsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

Anisol-sulfinsäure-(2) $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 19). Gibt mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge Methyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfon (E II 6, 796) (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1688).

4-Chlor-1-methoxy-benzol-sulfinsäure-(2), 4-Chlor-anisol-sulfinsäure-(2) $C_7H_7O_3ClS$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumsulfit-Lösung (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2746). — F: 116° (G., SM.). — Liefert bei der Einw. von verd. Jodwasserstoffsäure 4-Chlor-anisol-thiosulfonsäure-(2)-S-[5-chlor-2-methoxy-phenylester] (S. 133) (G., SM.; vgl. MILLER, SM., *Soc.* **127**, 224). Gibt mit Dimethylsulfat Methyl-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-sulfon (E II 6, 798) (G., SM.).

4-Nitro-anisol-sulfinsäure-(2) $C_7H_7O_5NS$, Formel II. *B.* Durch Diazotieren von 4-Nitro-2-amino-anisol in schwefelsaurer Lösung und Eintragen von Kupferpulver in die mit Schwefeldioxyd gesättigte Diazoniumsalz-Lösung (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1688). — Prismen (aus Essigester). F: 134—136°. — Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Kalilauge Methyl-[5-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon (E II 6, 799).

4-Nitro-diphenyläther-sulfinsäure-(2) $C_{12}H_9O_5NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) mit Natriumphenolat-Lösung bei Gegenwart von Soda (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2783). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid unter Eiskühlung und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig 3-Nitro-phenoxthin (Syst. Nr. 2676).

4'-Chlor-4-nitro-diphenyläther-sulfinsäure-(2) $C_{12}H_8O_5NClS = C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2785). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°.

4'-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfinsäure-(2') $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2785). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 126°.

I. $O \cdot CH_3$, $\cdot SO_2H$, Cl II. $O \cdot CH_3$, $\cdot SO_2H$, NO_2 III. $O \cdot CH_3$, $\cdot SO_2H$, $O_2N \cdot$ IV. $S \cdot C_6H_5$, $\cdot SO_2H$, NO_2

4-Nitro-1-β-naphthoxy-benzol-sulfinsäure-(2) $C_{16}H_{11}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2785). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 101°.

5-Nitro-anisol-sulfinsäure-(2) $C_7H_7O_5NS$, Formel III. *B.* Analog 4-Nitro-anisol-sulfinsäure-(2) (s. o.) (HOLMES, INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1688). — Nadeln (aus Essigester). F: 127—129°. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° geringe Mengen Methyl-[4-nitro-2-methoxy-phenyl]-sulfon (E II 6, 799).

4-Nitro-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) $C_{12}H_9O_4NS_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) mit Phenylmercaptan in verd. Natronlauge (KRISHNA, *Soc.* **123**, 157). — Citronengelbe Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol). F: 135°. Leicht löslich

in verd. Alkalilauge. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Aufbewahren in Violettblau übergeht; Wasser fällt aus der frisch bereiteten blauen Lösung 2-Nitro-thianthren-oxyd-(9) (Syst. Nr. 2676); nach ca. 1/2-stdg. Aufbewahren der blauen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser 2-Nitro-thianthren ab.

4'-Chlor-4-nitro-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) $C_{12}H_8O_4NClS_2 = C_6H_4Cl \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2789). — Nadeln (aus Chloroform). F: 115°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 7-Chlor-2-nitro-thianthren.

2'.5'-Dichlor-4-nitro-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2790). — Natriumsalz $NaC_{12}H_6O_4NCl_2S_2$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser).

4'-Nitro-4-methyl-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2') $C_{13}H_{11}O_4NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2787; FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 192). — Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform) oder Würfel (aus Benzol oder Alkohol). F: 125° (KR.), 123° (F., K., ST.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Benzin (F., K., ST.). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Zusatz von $NaHSO_3$ entsteht 5.5'-Dinitro-2.2'-bis-p-tolylmercapto-diphenyldisulfid (E II **6**, 801) (F., K., ST.). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhält man 7-Nitro-2-methyl-thianthren (F., K., ST.; KR.).

4'-Nitro-2.4-dimethyl-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2') $C_{14}H_{13}O_4NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2788). — Natriumsalz $NaC_{14}H_{12}O_4NS_2$.

4'-Nitro-6-methoxy-3-methyl-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2') $C_{14}H_{13}O_5NS_2$, Formel V. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2788). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 130—131°.

4-Nitro-3'.4'-dimethoxy-diphenylsulfid-sulfinsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_6NS_2$, Formel VI. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 197). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). F: 131°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol. Löslich in Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs blaugrün und wird dann blau. — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Zusatz von $NaHSO_3$ 5.5'-Dinitro-2.2'-bis-[3.4-dimethoxy-phenylmercapto]-diphenyldisulfid (E II **6**, 1073). Beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure entsteht 6-Nitro-2.3-dimethoxy-thianthren (Syst. Nr. 2721).

V. CH_3, SO_2H, $\cdot S \cdot$, $\cdot NO_2$, $O \cdot CH_3$ VI. $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O \cdot$, $\cdot S \cdot$, SO_2H, $\cdot NO_2$ VII. CO_2H, $\cdot S \cdot$, SO_2H, $\cdot NO_2$

4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(3)-sulfinsäure-(2') $C_{13}H_9O_6NS_2$, Formel VII. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2789). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 166—168°. — Ammoniumsalz. Farblose Prismen.

Anisol-sulfinsäure-(4) $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (H 19; E I 7). Maßanalytische Bestimmung auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794.

2. Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Sulfinsäuren des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(2) $C_8H_{10}O_3S$, Formel VIII. *B.* Beim Diazotieren von 3-Methoxy-2-amino-toluol in verd. Schwefelsäure bei —5° und Einleiten von Schwefeldioxyd in Gegenwart von Kupferpulver (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2994). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Ist an der Luft ziemlich beständig.

VIII. CH_3, $\cdot SO_2H$, $\cdot O \cdot CH_3$ IX. CH_3, $\cdot O \cdot CH_3$, SO_2H X. CH_3, $HO_2S \cdot$, $\cdot O \cdot CH_3$ XI. CH_3, $HO_2S \cdot$, $\cdot O \cdot CH_3$ XII. CH_3, $\cdot SO_2H$, $O \cdot CH_3$

3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(4) $C_8H_{10}O_3S$, Formel IX. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2988). — Nadeln. F: 110—111°. Die Krystalle sind einige Wochen beständig.

3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(5) $C_8H_{10}O_3S$, Formel X auf S. 13. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2991). — Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 94—95°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Eisen(III)-salz. Schwer löslich.

3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(6) $C_8H_{10}O_3S$, Formel XI auf S. 13. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2987). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. — Wird beim Aufbewahren klebrig.

2. ***Sulfinsäuren des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) $C_8H_{10}O_3S$, Formel XII auf S. 13 (H 19; E I 7). *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit schwach alkalischer Natriumsulfit-Lösung (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2389). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von [2-Nitro-phenyl]-[6-methoxy-3-methyl-phenylsulfonyl]-disulfid (S. 149) mit 2 Mol 2.5-Dichlorphenylmercaptan in Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387).

b) Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Dinaphthyldisulfid-(1.1′)-disulfinsäure-(8.8′) $C_{20}H_{14}O_4S_4$, Formel XIII. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Dinaphthyldisulfid-(1.1′)-disulfonsäure-(8.8′) (S. 158) und Kochen des erhaltenen Säurechlorids mit Natriumsulfit-Lösung (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Wärme 1.8-Dimercapto-naphthalin (E II 6, 954); dieses kondensiert sich mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff zu 2-Phenyl-1.3-dithiaperinaphthindan (Syst. Nr. 2679).

2-Oxy-[1.2′-dinaphthyläther]-sulfinsäure-(1′), „Iso-β-naphtholsulfon“ $C_{20}H_{14}O_4S$, Formel XIV (E I 6, 472). Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 1329. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther (E II 6, 946) (W., S., *Soc.* **1930**, 1330).

XIII. $[HO_2S \quad S—]_2$ XIV. $SO_2H \quad OH \quad \cdot O \cdot$ XV. $O \cdot CH_3 \quad \cdot O \cdot CH_3 \quad HO_2S \cdot \quad O \cdot C_2H_5$

2. Sulfinsäuren der Trioxy-Verbindungen.

a) Sulfinsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1.2-Dimethoxy-4-äthoxy-benzol-sulfinsäure-(5) $C_{10}H_{14}O_5S$, Formel XV. *B.* Beim Kochen von 2.3.6.7-Tetramethoxy-thianthren-bis-[S-dioxyd] (Syst. Nr. 2735) mit alkoh. Kalilauge (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 177). — Sintert bei 75° und schmilzt bei 118—120° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht. — Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig 4.5.4′.5′-Tetramethoxy-2.2′-diäthoxy-diphenyldisulfid (E II 6, 1121).

b) Sulfinsäuren der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

4.4′.4″-Trioxy-triphenylmethan-α-sulfinsäure, „Aurinleukosulfinsäure“ $C_{19}H_{16}O_5S = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Aurin (E II 8, 418) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge in Stickstoff-Atmosphäre (SCHEUING, BERLINER, *B.* **56**, 1585, 1587). — $NaC_{19}H_{15}O_5S$. Wurde nicht rein erhalten. Blättchen. Verfärbt sich beim Trocknen. Beim Aufbewahren in alkal. Lösung an der Luft entstehen Aurin, 4.4′-Dioxy-benzophenon und Natriumsulfit. Ist in der Kälte gegen Alkalien beständig, beim Erwärmen erfolgt Spaltung in Leukoaurin (E II 6, 1106) und Natriumsulfit.

D. Oxo-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfinsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

[d-Campher]-sulfinsäure-(1[1]), [d-Campher]-β-sulfinsäure, [d-Campher]-ω-sulfinsäure $C_{10}H_{16}O_3S$, Formel I (H 20; E I 8). Zur Konstitution vgl. WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 642; LIPP, LAUSBERG, *A.* **436**, 274; BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 281; LOUDON, *Soc.* **1933**, 823. — *B.* Bei der Einw. von 2.5-Dichlor-phenylmercaptan auf d-Campher-β-thiosulfonsäure-S-[β-(d-campheryl)-ester] (Syst. Nr. 1572) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). — Liefert beim Erhitzen mit Zink, Aluminium, Magnesium, Nickel oder am besten Zinn und konz. Salzsäure 1[1]-Mercapto-d-campher (E II 8, 23) (DRUMMOND, G., *Soc.* **1926**, 3075).

b) Sulfinsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

Benzanthron-sulfinsäure-(Bz1) $C_{17}H_{10}O_3S$, Formel II. *B.* Durch Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf Bz1-Chlor-benzanthron in wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak bei 35—40° oder in 50%igem Alkohol bei 60—70° (I. G. Farbenind., D.R.P. 444123; *C.* **1927** II, 512; *Frdl.* **15**, 731). Aus Bz1-Brom-benzanthron beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Ammoniak auf 90—95° oder mit Natriumformaldehydsulfoxylat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 60—70° (I.G. Farbenind.). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 225°. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert bei der Oxydation in wäßr. Lösung Benzanthron-sulfonsäure-(Bz1).

$H_2C—C(CH_2 \cdot SO_2H) \cdot CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH$ —— CH_2

I. II. ($\cdot SO_2H$, O) III. (O, SO_2H, O) IV. (O, $\cdot SO_2H$, O)

2. Sulfinsäuren der Dioxo-Verbindungen.

Anthrachinon-sulfinsäure-(1) $C_{14}H_8O_4S$, Formel III (E I 8). Liefert beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid in verd. Alkohol 1-Chlormercuri-anthrachinon (Syst. Nr. 2353) und andere Produkte (COPPENS, *R.* **44**, 925).

Anthrachinon-sulfinsäure-(2) $C_{14}H_8O_4S$, Formel IV (E I 8). Liefert beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid in verd. Alkohol orangegelbe Krystalle, die bis 350° nicht schmelzen (COPPENS, *R.* **44**, 927).

E. Sulfinsäuren der Carbonsäuren.

a) Sulfinsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfinsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Benzoesäure-sulfinsäure-(2), o-Carboxy-benzolsulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 21; E I 9). *B.* Beim Behandeln des (aus Thiosalicylsäure und Chlor erhältlichen) Benzoesäure-o-sulfensäure-anhydrid-S.S-dichlorids $C_6H_4<{CO \atop SCl_2}>O$ (Syst. Nr. 2742) mit Eis (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2860). — F: 126° (P., S., *Soc.* **1928**, 2860), 125° (GATTERMANN, *B.* **32** [1899], 1144). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts zu Benzoesäure-sulfonsäure-(2) und Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′)[1]. Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit 1 Mol 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol 2-[4-Nitro-benzylsulfon]-benzoesäure (E II **10**, 71), mit 2 Mol 4-Nitro-benzylbromid in Alkohol 2-[4-Nitro-benzylsulfon]-benzoesäure-[4-nitro-benzylester]

[1]) Hierdurch erklärt sich die unrichtige Angabe von DAVIS, SMILES (vgl. H 21) über das Schmelzverhalten von Benzoesäure-sulfinsäure-(2).

(E II 10, 75). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Chloressigsäure-äthylester in siedendem verdünntem Alkohol und Kochen der Reaktionslösung mit Natriumäthylat-Lösung entsteht 3-Oxo-2-carbäthoxy-2.3-dihydro-thionaphthen-dioxyd-(1.1) (Syst. Nr. 2619). Liefert beim Schütteln mit Chinon in Wasser 2'.5'-Dioxy-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (E II 10, 72), mit Chinizarinchinon in Eisessig 2-[2-Carboxy-phenylsulfon]-chinizarin (E II 10, 73); mit Naphthochinon-(1.2) in Wasser erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{12}O_6S + H_2O$ (s. u.) (P., S., *Soc.* **1928**, 3156).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_6S + H_2O$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2) und Benzoesäure-sulfinsäure-(2) in Wasser (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 3159). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt bei 1-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Eisessig 4-[2-Carboxy-phenylsulfin]-naphthochinon-(1.2) (?) (E II 10, 73).

o-Carboxy-benzolsulfinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfensäure-anhydrid-S.S-dichlorid (Syst. Nr. 2742) und 4-Nitro-benzylalkohol in trockenem Äther, neben 4-Nitro-benzylchlorid (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2861). — Nadeln (aus Äther). F: 121°.

Benzoesäure-sulfinsäure-(3), m-Carboxy-benzolsulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 21; E I 9). *B.* Neben [3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid (E II 10, 88) bei der Einw. von p-Tolylmercaptan auf Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester] (Syst. Nr. 1585) in Alkohol (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). — Beim Erhitzen mit einigen Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure und einer Spur Schwefelsäure in viel Wasser auf dem Wasserbad entsteht Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester] (SM., G., *Soc.* **125**, 180). — Maßanalytische Bestimmung auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794. — Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_5O_4S)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Sauren (K., SINGH, *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

Benzoesäure-sulfinsäure-(4), p-Carboxy-benzolsulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Benzoesäure-sulfochlorid-(4) mit Natriumsulfit in schwach alkalischer Lösung (SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**, 2024). — Nadeln (aus Wasser). F: 245° (Zers.); der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Sulfinsäuren der Carbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

Hydrozimtsäure-sulfinsäure-(2) $C_9H_{10}O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Diazotierung von β-[2-Amino-phenyl]-propionsäure und Einw. von Kupferpulver auf die mit Schwefeldioxyd gesättigte Diazolösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1974). — Flussigkeit. — $Na_2C_9H_8O_4S$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol).

b) Sulfinsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Zimtsäure-sulfinsäure-(4) $C_9H_8O_4S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Zimtsäure-[sulfonsäure-(4)-chlorid] mit Natriumsulfit und Eis (KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794). — F: 140—142°. — Maßanalytische Bestimmung auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: K., S. — Eisen(III)-salz $Fe(C_9H_7O_4S)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (K., S., *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

F. Sulfinsäuren der Oxy-carbonsäuren.

2-Oxy-benzoesäure-sulfinsäure-(5), Salicylsäure-sulfinsäure-(5) $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von Salicylsäure-[sulfonsäure-(5)-chlorid] mit alkal. Natriumsulfit-Lösung (STEWART, *Soc.* **121**, 2559; KRISHNA, SINGH, *Am. Soc.* **50**, 794). Bei der Einw. von Kupferpulver auf eine mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von diazotierter 5-Amino-salicylsäure (ST.). — Nadeln (aus Äther). F: 159° (ST.; K., SI.). Leicht löslich in kaltem Wasser (ST.). — Liefert beim Erhitzen in Wasser mit Jodwasserstoff und schwefliger Säure auf dem Wasserbad Salicylsäure-thiosulfonsäure-(5)-S-[4-oxy-3-carboxy-phenylester] (Syst. Nr. 1588) (BERE, SMILES, *Soc.* **125**, 2362). — Gibt mit Phenetol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (ST.). — Maßanalytische Bestimmung auf Grund der Unlöslichkeit des Eisen(III)-salzes in verd. Salzsäure: K., SI. — Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_5O_5S)_3$. Orangegelb. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und verd. Säuren (K., SI., *Am. Soc.* **50**, 792, 797).

CO_2H · OH HO_2S ·

[BÄRMANN]

VI. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$.

1. Monosulfonsäuren $C_6H_{12}O_3S$.

Cyclohexansulfonsäure, Hexahydrobenzolsulfonsäure $C_6H_{12}O_3S$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot SO_3H$ (H 23). *B.* Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von überschüssiger verdünnter Ammoniumdisulfit-Lösung auf Cyclohexen in Gegenwart von Kieselgur (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 310, 312). Bei der Bildung nach BORSCHE, LANGE (H 23) kann nach CLUTTERBUCK, COHEN (*Soc.* **123**, 2511) statt Cyclohexylchlorid auch Cyclohexyljodid verwendet werden. Das Anilinsalz entsteht in guter Ausbeute beim Behandeln von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Thionylanilin (Syst. Nr. 1665) in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit eiskalter 5%iger Salzsäure (GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* **48**, 2403). — Nicht krystallisierendes Öl vom $Kp_{0,1}$: 178—180° (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63** [1930], 2843). Der H 23 angegebene Schmelzpunkt 92° ist der Schmelzpunkt des Monohydrats (v. BR., W.). — Ammoniumsalz. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K., LAP., *Soc.* **127**, 312 Anm.). — Natriumsalze: $NaC_6H_{11}O_3S$. Pulver (K., LAP.). — $NaC_6H_{11}O_3S + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (K., LAP.). — Kupfer(II)-salz $Cu(C_6H_{11}O_3S)_2 + 4H_2O$. Hellgrüne Tafeln. Mäßig löslich in Wasser (K., LAP.). — Magnesiumsalz $Mg(C_6H_{11}O_3S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (K., LAP.; GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **50**, 2229). — Bariumsalz $Ba(C_6H_{11}O_3S)_2 + 4H_2O$. Tafeln (K., LAP.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3S = C_6H_{11}\cdot SO_3\cdot C_2H_5$ (H 23). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Äthylbenzol, cyclohexansulfonsaures Magnesium, etwas Äthylbromid und eine bei 107° schmelzende Verbindung (GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **50**, 2229).

Chlorid $C_6H_{11}O_2ClS = C_6H_{11}\cdot SO_2Cl$ (H 23). Zur Bildung aus cyclohexansulfonsaurem Salz und Phosphorpentachlorid vgl. CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512. — Tafeln (aus Äther). F: 106° (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 312 Anm.).

Amid $C_6H_{13}O_2NS = C_6H_{11}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512). — Krystalle (aus Wasser). F: 93—94° (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 312 Anm.). — Bleibt beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung unverändert (CL., Co.).

2. Monosulfonsäuren $C_8H_{16}O_3S$.

1-Cyclohexyl-äthan-sulfonsäure-(1) $C_8H_{16}O_3S = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem [α-Mercapto-äthyl]-cyclohexan mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 602). — $[\alpha]_D^{20}$: +9,1° (verd. Salzsäure; c = 4). — $KC_8H_{15}O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +7,4° (Wasser; c = 6).

3. Monosulfonsäuren $C_9H_{18}O_3S$.

1-Cyclohexyl-propan-sulfonsäure-(1) $C_9H_{18}O_3S = C_6H_{11}\cdot CH(C_2H_5)\cdot SO_3H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem [α-Mercapto-propyl]-cyclohexan mit Bariumpermanganat in wäßr. Aceton, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 605). — $[\alpha]_D^{20}$: +3,0° (verd. Salzsäure; c = 4). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +1,8° (Wasser; c = 6). Löslich in Wasser.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3S$.

4-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexen-(3)-sulfonsäure-(3)

$C_{10}H_{16}O_3S$ =

```
HO3S·C—CH2—C·CH(CH3)2
     ||   \   |
CH3·C————CH——CH2
```

, „Sabinolsulfonsäure", der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II **6**, 103.

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_6H_6O_3S$.

Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$ (H 26; E I 9). *B.* Bei allmählicher Einw. von 1 Mol Schwefeltrioxyd auf Benzol in Chloroform bei 0—10° (COURTOT, BONNET, *C. r.* **182**, 856). Bei längerer Einw. von Acetylschwefelsäure (VAN PESKI, *R.* **40**, 117) oder Butyrylschwefelsäure auf Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (VAN P., *R.* **40**, 746). Beim Erhitzen von Brombenzol mit Natriumsulfit-Lösung und etwas Kupfersulfat auf 180—200° (ROSENMUND, *B.* **54**, 439). Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf Cyclohexan bei 20—25° (MENSCHUTKIN, WOLF, *C.* **1928** I, 1406). — *Darst.* Zur Darstellung durch Leiten von Benzoldampf durch konz. Schwefelsäure (vgl. E I 9) bei ca. 150°, Kondensation und mechanische Trennung des Benzol-Wasser-Destillats und Rückführung des Benzols in den Verdampfer (sog. Partialdruck-Destillation oder Dampfphasen-Verfahren) vgl. a. GUYOT, *Chim. et Ind.* **2**, 879; *C.* **1920** I, 65; Comp. d'Alais, D.R.P. 341074; *Frdl.* **13**, 216; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. II [New York 1948], S. 445; LISK, *Ind. eng. Chem.* **40** [1948], 1678. Unter Laboratoriumsbedingungen bei Atmosphärendruck verläuft die Sulfurierung nach diesem Verfahren ziemlich langsam (H. MEYER, *A.* **433**, 330). Zur Darstellung aus Benzol und rauchender Schwefelsäure (vgl. H 26; E I 9) vgl. FIERZ, SCHLITTLER, WALDMANN, *Helv.* **12**, 666; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 79. Zur Darstellung durch Erhitzen von Benzol mit $NaH_3(SO_4)_2$ nach LAMBERTS (H 27) vgl. GEBLER, *C.* **1927** I, 278.

Nadeln mit 1 H_2O (aus Benzol). F: 45—46° (H. MEYER, *A.* **433**, 330). Wäßr. Lösungen von Benzolsulfonsäure lösen Gelatine leicht auf (MARIE, BUFFAT, *Ph. Ch.* **130**, 234). Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen von 21—72 Gew.-% bei 25°: KOHNER, GRESSMANN, *Ph. Ch.* [A] **144**, 144; einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60. Adsorption aus wäßr. Lösung an Zuckerkohle: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 281; an Blutkohle: UMETSU, *Bio. Z.* **135**, 472; an Metazinnsäure: GHOSH, *Soc.* **1928**, 3035. Ultraviolett-Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: GH., BISVAS, *Z. El. Ch.* **30**, 99. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig Benzolsulfonsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung sehr schwache blaue Phosphorescenz (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). — Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers: HANTZSCH, WEISSBERGER, *Ph. Ch.* **125**, 255.

Bei der elektrolytischen Oxydation einer wäßr. Lösung an Platin- oder Bleidioxyd-Anoden erhält man 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Fumarsäure, Bernsteinsäure, wenig Chinon und gelegentlich Phenol-sulfonsäure-(4) (FICHTER, STOCKER, *Helv.* **7**, 1065). Einw. von 100%igem Wasserstoffperoxyd: F., ST., *Helv.* **7**, 1074. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in sehr verdünnter Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 660; *C.* **1931** II, 428. Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak Benzol, geringe Mengen Diphenyl und Natriumsulfit (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 775). Spaltung in Benzol und Schwefelsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser und Aluminiumoxyd unter 250 Atm. Druck auf 440°: IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738. Zur Überführung von Benzolsulfonsäure in Phenol durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd (H 27; E I 10) vgl. RHODES, JAYNE, BIVINS, *Ind. eng. Chem.* **19**, 804; *C.* **1927** II, 1618. Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat und verd. Essigsäure erhält man ein Gemisch kernmercurierter Sulfonsäuren (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* **48**, 789). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelsäure auf 200° bis 240° gerbend wirkende Kondensationsprodukte (HASSLER, D.R.P. 399063, 407994; *C.* **1924** II, 1546; **1925** I, 2138; *Frdl.* **14**, 602, 603). Liefert bei der Einw. von Toluoldampf bei 135° bis 140° unter kontinuierlicher Entfernung des entstandenen Wassers Phenyl-p-tolyl-sulfon (H. MEYER, *A.* **433**, 342). — Eine gesättigte wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt noch mit 0,02 mg Magnesiumsulfat eine Fällung; diese Reaktion kann zum mikrochemischen Nachweis von Magnesium verwendet werden (ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 32; *C.* **1924** II, 1247).

Salze der Benzolsulfonsäure.

Ammoniumsalz $NH_4C_6H_5O_3S$ (H 28; E I 10). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). Flockungsvermögen für Eisen(III)-hydroxyd-Sol: W., STAMM, *B.* **61**, 1151. — Hydroxylaminsalz $HO \cdot NH_2 + C_6H_6O_3S$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Erweicht beim Eintauchen in ein auf 98° vorgewärmtes Bad und schmilzt dann bei 107°; schmilzt bei langsamem Erhitzen nicht unter 120° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform. — Natriumsalze: $NaC_6H_5O_3S$ (H 28; E I 10). Ultraviolett-Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: GHOSH, BISWAS, *Z. El. Ch.* **30**, 99. Löslichkeit in Wasser und Natriumsulfat-Lösungen: RHODES, LEWIS, *Ind. ng. Chem.* **20**, 1366; *C.* **1929** I, 1563. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für das Salz $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2271; für Isoamylalkohol bei ca. 18°: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1810; für Benzoesäure und Phthalsäure bei 20°: FREUNDLICH,

Slottman, *Bio. Z.* 188, 103, 106; für Gelatine: Marie, Buffat, *Ph. Ch.* **130**, 235. Diffusion von Benzoesäure und Brucin in wäßr. Lösungen von benzolsulfonsaurem Natrium bei 13,2° bzw. 15,4°: Fr., Krüger, *Bio. Z.* **205**, 190, 191. Koagulation von FeO(OH)-Sol durch Natriumbenzolsulfonat und Kataphorese von FeO(OH) in wäßr. Natriumbenzolsulfonat-Lösungen: Fr., Sl., *Ph. Ch.* **129**, 314, 316. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Formamid: Davis, Johnson, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 85. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: Fr., Sl., *Ph. Ch.* **129**, 316. Korrodierende Wirkung auf kupferhaltiges Blei: Werner, *Korrosion u. Metallschutz* **2**, 63; *C.* **1926** I, 3360. — $NaC_6H_5O_3S + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser unter gewöhnlichem Druck bei 66,8° ab (Rhodes, Lewis, *Ind. eng. Chem.* **20**, 1367). — Kaliumsalz $KC_6H_5O_3S$ (H 28; E I 10). Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: Lifschitz, Beck, *Koll.-Z.* **26**, 60. — Kupfer(II)-salz $Cu(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 28; E I 10). Wasserabgabe bei Temperaturen zwischen 18° und 75°: Ephraim, Seger, *Helv.* **8**, 730. D_4^{25}: 1,646 (E., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit in Wasser zwischen 18° (323,25 g) und 80,5° (662,4 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S., *Helv.* **8**, 729. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Gelatine: Marie, Buffat, *Ph. Ch.* **130**, 235. — Silbersalz (H 28). Adsorption aus wäßr. Lösungen durch Silberjodid bei 25°: Beekley, Taylor, *J. phys. Chem.* **29**, 950.

Berylliumsalz $Be(C_6H_5O_3S)_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Beginnt bei 100° sich zu zersetzen (Sidgwick, Lewis, *Soc.* **1926**, 1290). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 25° 53,8 g wasserfreies Salz. — Magnesiumsalz $Mg(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 28). Blättchen. Wasserabgabe bei Temperaturen zwischen 45° und 75°: Ephraim, Seger, *Helv.* **8**, 731. D_4^{25}: 1,492 (E., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit in Wasser zwischen 17° (74,96 g) und 82° (268,04 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S., *Helv.* **8**, 729. — Calciumsalze: $Ca(C_6H_5O_3S)_2$. Löslichkeit in Wasser bei 0°: 1,766, bei 10°: 2,001, bei 15°: 1,968, bei 20°: 1,844, bei 30°: 1,211, bei 40°: 0,419 g in 100 cm³ Lösung (Mameli, *Giorn. Chim. ind. appl.* **4**, 295; *C.* **1922** III, 826). Einfluß auf die Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser: M. — $Ca(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$ (H 28). Gibt das Wasser bei 110° ab, sintert bei höherem Erhitzen und schmilzt dann (Ephraim, Pfister, *Helv.* **8**, 231). 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 612,6 g wasserfreies Salz (E., Pf., *Helv.* **8**, 230). — Strontiumsalz $Sr(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Wird bei 110° wasserfrei (E., Pf.). 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 154,93 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Bariumsalz $Ba(C_6H_5O_3S)_2 + H_2O$ (H 28). 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 143,50 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Zinksalz $Zn(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 28; E I 10). Gibt bei 90° 2 Mol H_2O, bei 110° die restlichen 4 Mol ab und nimmt an der Luft das gesamte Wasser wieder auf (E., Pf.). Wasserabgabe bei Temperaturen zwischen 18° und 75°: E., S., *Helv.* **8**, 730. Schmilzt nicht bis 160° (E., Pf.). D_4^{25}: 1,630 (E., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit in Wasser zwischen 18° (147,69 g) und 82° (410,14 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S. — Cadmiumsalze: $Cd(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 29). Wasserabgabe bei Temperaturen zwischen 18° und 75°: E., S. D_4^{25}: 1,711 (E.). Löslichkeit in Wasser zwischen 18° (279,69) und 80,5° (692 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S. — $Cd(C_6H_5O_3S)_2 + 7H_2O$ (H 29). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 312,39 g wasserfreies Salz (E., Pf., *Helv.* **8**, 230). — Chrom(III)-salz $Cr(C_6H_5O_3S)_3 + 9H_2O$. Schmutziggrün. Schmilzt bei 95° im Krystallwasser (Frank, *Wiss. Ind.* **2** [1923], 33). — Mangan(II)-salz $Mn(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 29). Rötliche Tafeln. Gibt bei 90° 3 Mol H_2O, bei 110° die restlichen 3 Mol ab und nimmt an feuchter Luft wieder 6 Mol H_2O auf (E., Pf., *Helv.* **8**, 232). Krystallwasserabgabe bei Temperaturen zwischen 18° und 75°: E., S., *Helv.* **8**, 730. Zersetzt sich nicht bis 140° (E., Pf., *Helv.* **8**, 232). D_4^{25}: 1,560 (E., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit in Wasser zwischen 20° (163,48 g) und 80,5° (429,24 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S., *Helv.* **8**, 729. — Eisen(II)-salze: $Fe(C_6H_5O_3S)_2$ (vgl. H 29). Grünliche Krystalle (aus Alkohol) (Schenck, Stenkhoff, *Z. anorg. Ch.* **161**, 295). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 92,34 g (E., Pf., *Helv.* **8**, 230), bei 60° ca. 170 g wasserfreies Salz (Sch., St.). — $Fe(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (E I 10). Ein Teil des Krystallwassers wird bei 80°, der Rest bei 110° abgegeben (E., Pf., *Helv.* **8**, 231). — Kobalt(II)-salz $Co(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 29; E I 10). Rote Tafeln. Gibt bei 90° 3 Mol H_2O, den Rest bei 110° ab und ist dann blauviolett (E., Pf.). Krystallwasserabgabe bei Temperaturen zwischen 45° und 75°: E., S., *Helv.* **8**, 731. D_4^{25}: 1,617 (E., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit in Wasser zwischen 17° (75,35 g) und 80,5° (267,35 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S. — Nickel(II)-salz $Ni(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 29; E I 10). Gibt bei 90° 2 Mol Krystallwasser, den Rest bei 110° ab und wird schmutziggrün (E., Pf.). Krystallwasserabgabe bei Temperaturen zwischen 45° und 75°: E., S. D_4^{25}: 1,628 (E.). Löslichkeit in Wasser zwischen 18° (125,61 g) und 82° (340,44 g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung): E., S.

Salz des Trimethylamins $C_3H_9N + C_6H_6O_3S$ (H 29). Entsteht wahrscheinlich in geringer Menge bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Trimethylamin in wäßr. Alkohol bei 10° (Jones, Whalen, *Am. Soc.* **47**, 1348). — Salz des Phenacetamidins $C_8H_{10}N_2 + C_6H_6O_3S$ (E I 10). *B.* Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak auf Dibenzylketoximbenzolsulfonat (S. 28) (Neber, Uber, *A.* **467**, 68). F: 186°. Verhalten gegen Alkalien: N., U. — [Chrom(III)-hexaharnstoff]-sulfat-benzolsulfonat $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(C_6H_5O_3S)$. *B.* Aus [Chrom(III)-hexaharnstoff]-chlorid (E II 3, 46) und Benzolsulfonsäure in schwefelsaurer

Lösung (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 163). Blaugrüne Krystalle. — Salz des Guanidins $CH_5N_3+C_6H_6O_3S$ (H 29). Diese Konstitution kommt der von ACKERMANN (*H.* **47** [1906], 366; vgl. H 44) als Benzolsulfonylguanidin beschriebenen Verbindung zu (KARRER, EPPRECHT, *Helv.* **24** [1941], 310). F: 212° (K., E.). — Salz des Methylguanidins $C_2H_7N_3+C_6H_6O_3S$. Diese Konstitution dürfte in Analogie zum Salz des Guanidins (s. o.) der von ACKERMANN (*H.* **48** [1906], 382; vgl. SMORODINZEW, ADOWA, *H.* **182**, 261; vgl. a. H 45) als N'-Benzolsulfonyl-N-methyl-guanidin beschriebenen Verbindung zukommen. F: 185° (SM., AD.).

Funktionelle Derivate der Benzolsulfonsäure.

Benzolsulfonsäure-methylester $C_7H_8O_3S = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH_3$ (H 30). Zur Bildung aus Benzolsulfochlorid und Methanol vgl. RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 316. — Kp: 278—280° (unkorr.) (FÖLDI, *B.* **60**, 658). — Gibt bei der Umsetzung mit Alkaliphenolaten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln die entsprechenden Methyl-aryl-äther (FÖLDI, *B.* **53**, 1840).

Benzolsulfonsäure-äthylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot SO_3\cdot C_2H_5$ (H 30; E I 11). *B.* Aus Benzolsulfofluorid und Alkohol in alkal. Lösung unterhalb 15° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 15). — Kp_{15}: 156° (ST.). 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,0074 Mol Ester (KARLSSON, *Z. anorg. Ch.* **145**, 42). Löslichkeit in verdünnten wäßrigen Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumchlorid, Natriumacetat und Benzolsulfonsäure bei 25°: K. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 210° Benzolsulfonsäure, Äthylen und andere Produkte (FÖLDI, *B.* **60**, 658). Geschwindigkeit der Verseifung in wäßrigen sauren und alkalischen Lösungen bei 25°, auch in Gegenwart von NaCl: K., *Z. anorg. Ch.* **145**, 47ff. Bei der Umsetzung mit Alkaliphenolaten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln entstehen die entsprechenden Äthyl-aryl-äther (F., *B.* **53**, 1840). Gibt mit Hexamethylentetramin ein bei 157° schmelzendes Additionsprodukt (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1540).

Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] $C_8H_9O_3ClS = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Zufügen von konz. Alkalilauge zu einem Gemisch von Benzolsulfochlorid und Äthylenchlorhydrin in der Kälte (FÖLDI, *B.* **53**, 1837; v. KERESZTY, WOLF, D.R.P. 353195; *C.* **1922** IV, 156; *Frdl.* **13**, 1078). Durch Kochen von Benzolsulfochlorid mit Äthylenchlorhydrin (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 251; vgl. CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 644). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (F., *B.* **53**, 1837). Kp_9: 184° (unkorr.); D_4^{15}: 1,353 (F., *B.* **53**, 1837). Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar (F., *B.* **53**, 1837). — Liefert beim Erhitzen auf 285—290° Benzolsulfonsäure, Vinylchlorid und Acetaldehyd (F., *B.* **60**, 659). Verseifung durch heiße 0,1 n-alkoholische Natronlauge: F., *B.* **53**, 1838. Bei der Umsetzung mit Natriumphenolat sowie mit Morphinnatrium in siedendem Methanol entstehen die entsprechenden [β-Chloräthyl]-aryl-äther (F., *B.* **53**, 1845). Liefert beim Kochen mit Thiophenol in Natronlauge 1.2-Bisphenylmercapto-äthan (G., BEABER, *Am. Soc.* **47**, 1451). Bei kurzem Kochen mit Diäthylamin erhält man N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin (G., PI.).

Benzolsulfonsäure-[β-brom-äthylester] $C_8H_9O_3BrS = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Zufügen von konz. Alkalilauge zu einem Gemisch von Benzolsulfochlorid und Äthylenbromhydrin in der Kälte (FÖLDI, *B.* **53**, 1837; v. KERESZTY, WOLF, D.R.P. 353195; *C.* **1922** IV, 156; *Frdl.* **13**, 1078). — Zähflüssiges Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch (F.). Kp_{16}: 185—187° (F.); Kp_{20}: 192° (unkorr.) (F.; v. K., W.). D_4^{15}: 1,575 (F.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (F.). — Liefert bei der Umsetzung mit Natriumphenolat sowie mit Morphinnatrium nur geringe Mengen der entsprechenden [β-Brom-äthyl]-aryl-äther (F., *B.* **53**, 1846).

Benzolsulfonsäure-propylester $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 30). *B.* Durch allmähliches Zufügen von Kaliumhydroxyd zu einer Lösung von Benzolsulfochlorid und Propylalkohol in Äther und mehrstündiges Stehenlassen des Reaktionsgemisches unter Kühlung mit Kältemischung (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1540). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Zersetzt sich bei 100°. Gibt mit Hexamethylentetramin ein bei 134° schmelzendes Additionsprodukt.

Benzolsulfonsäure-isopropylester $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1541). — Gibt mit Hexamethylentetramin ein bei 131° schmelzendes Additionsprodukt.

Benzolsulfonsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester], α-Dichlorhydrin-benzolsulfonat $C_9H_{10}O_3Cl_2S = C_6H_5\cdot SO_3\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Zufügen von konz. Alkalilauge zu einem Gemisch von Benzolsulfochlorid und Glycerin-α.α'-dichlorhydrin in der Kälte (FÖLDI, *B.* **53**, 1838; v. KERESZTY, WOLF, D.R.P. 353195; *C.* **1922** II, 156; *Frdl.* **13**, 1078). — Nadeln (aus Benzol). F: 50° (F., *B.* **53**, 1838; v. K., W.). Kp_{20}: 200—205° (F., *B.* **53**, 1838), 205° (v. K., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 240—250° γ-Chlor-allylchlorid, Benzolsulfonsäure, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und andere Produkte (F., *B.* **60**, 659). Beständig gegen siedende 30%ige Natronlauge; Verseifung durch 0,1 n-alkoholische Natronlauge: F., *B.* **53**, 1838.

Benzolsulfonsäure-allylester $C_9H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Allylalkohol bei allmählichem Zufügen von 20—30%iger Natronlauge unter starker Kühlung (FÖLDI, *B.* **53**, 1836) oder beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung in Äther mit gepulvertem Kaliumhydroxyd (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1542). — Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung (F., *B.* **53**, 1837). Kp_1: 120—122° (F., *B.* **60**, 656); siedet unter 10 mm Druck bei 150—170° unter teilweiser Zersetzung (F., *B.* **53**, 1837). D_4^{15} (des rohen Esters): 1,166 (F., *B.* **53**, 1837). Mischt sich mit den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser (F., *B.* **53**, 1837). — Zersetzt sich schon nach einigen Tagen, zeigt dann saure Reaktion und geht bei längerem Aufbewahren in Benzolsulfonsäure und ein hochmolekulares braunes, nur in Pyridin lösliches Pulver über (F., *B.* **60**, 656, 660, 661). Läßt sich nur in kleinen Mengen (5 g) unter 1 mm Druck unzersetzt destillieren; zersetzt sich bei der Vakuumdestillation größerer Mengen oder beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 160—180° explosionsartig unter Bildung der gleichen Produkte wie bei der langsamen Zersetzung bei Zimmertemperatur; frisch destillierte Präparate zersetzen sich bei 186° (F., *B.* **53**, 1837; **60**, 656, 660). Liefert bei der Umsetzung mit Natriumphenolaten in siedendem Alkohol die entsprechenden Allyl-aryl-äther (F., *B.* **53**, 1840). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht Allylacetat (F., *B.* **60**, 661).

Benzolsulfonsäure-l-menthylester $C_{16}H_{24}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 30; E I 11). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Benzol, Pyridin, Nitrobenzol, Äthylendibromid und Chinolin bei ca. 17,5°: PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1927**, 354. — Liefert bei der Destillation unter 4 mm Druck Benzolsulfonsäure und schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (P., McA., *Soc.* **1927**, 351). Beim Erhitzen im Rohr auf 85—90° entstehen neben Benzolsulfonsäure p-Menthan, „Dimenthen" (E II **5**, 119) und andere Produkte (P., McA., *Soc.* **1927**, 350). Geschwindigkeit der Zersetzung in Äthylenbromid, Nitrobenzol, Toluol, Pyridin und verschiedenen Alkoholen bei Temperaturen zwischen 65° und 105°: P., McA., *Soc.* **1928**, 2469; KASSEL, *Am. Soc.* **51**, 1141. Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge oder mit wäßrig-alkoholischer Barytlösung auf 80—85° p-Menthen-(3) (P., McA., *Soc.* **1928**, 2468).

Benzolsulfonsäure-d-bornylester $C_{16}H_{22}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Borneol und Benzolsulfochlorid in Pyridin unterhalb 3° (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2471). — F: 52°. $[\alpha]_{546,1}^{17}$: +21,30° (Benzol oder Alkohol; c = 2,5).

Benzolsulfonsäure-l-bornylester $C_{16}H_{22}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus l-Borneol und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 0° (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2470). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52° (P., McA., *Soc.* **1928**, 2471). $[\alpha]_{546,1}^{17}$: —22,0° (Alkohol; c = 2,5), —22,4° (Benzol; c = 2,5) (P., McA., *Soc.* **1928**, 2471). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Benzol, Pyridin, Äthylendibromid, Nitrobenzol und Chinolin bei ca. 17,5°: P., McA., *Soc.* **1928**, 2473. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (P., McA., *Soc.* **1928**, 2471). — Gibt bei der Destillation unter 18 mm Druck Benzolsulfonsäure, Camphen, Dibornylen(?) (E II **5**, 405) und andere Produkte (P., McA., *Soc.* **1928**, 2465). Beim Erhitzen im Rohr auf 80—90° erhält man neben Benzolsulfonsäure und Dihydrocamphen (wahrscheinlich Gemisch aus Camphan und Isocamphan; vgl. E II **5**, 67) Dibornylen (?) (P., McA., *Soc.* **1928**, 2465). Zersetzt sich in siedendem Benzol oder Toluol unter Bildung von Benzolsulfonsäure und Dibornylen(?) (P., McA., *Soc.* **1928**, 2467). Gibt beim Erhitzen mit Wasser, wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Camphen und andere Produkte (P., McA., *Soc.* **1928**, 2467).

Benzolsulfonsäure-benzylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Benzylalkohol bei allmählichem Zufügen von 30%iger Natronlauge unter starker Kühlung (FÖLDI, *B.* **60**, 662) oder beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung in Äther mit gepulvertem Kaliumhydroxyd (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1541). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 59° (H., W.), 59—60° (F., *B.* **60**, 662). — Zersetzt sich bei Zimmertemperatur innerhalb einer Woche in Benzolsulfonsäure und ein öliges Produkt, das in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in ein amorphes Pulver übergeht und bei der Oxydation mit Permanganat in Eisessig Benzoesäure liefert; beim Erhitzen auf 125° entsteht unter exothermer Spaltung neben Benzolsulfonsäure das gleiche amorphe Produkt (F., *B.* **60**, 662). Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-benzylester mit überschüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern oder Carbonsäureestern erhält man Benzolsulfonsäure, im Kern monobenzylierte und wenig dibenzylierte Verbindungen neben geringeren Mengen anderer Produkte, so z. B. beim Kochen mit Benzol viel Diphenylmethan und weniger 1.2- und 1.4-Dibenzyl-benzol, beim Erhitzen mit Phenol auf 150° 2-Benzyl-phenol, 4-Benzyl-phenol, geringe Mengen Phenylbenzyl-äther und andere Produkte, beim Kochen mit Anisol 4-Benzyl-anisol, beim Erhitzen mit Salicylsäuremethylester auf 150° 5-Benzyl-salicylsäure-methylester und geringe Mengen von nicht näher untersuchtem öligem 3-Benzyl-salicylsäure-methylester(?) (F., *B.* **61**, 1609—1616).

Benzolsulfonsäure-[α-phenyl-isopropylester], Dimethylphenylcarbinol-benzolsulfonat $C_{15}H_{16}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethylphenylcarbinol und Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge (FRÄNKEL, GRUBER, *A.* **433**, 243). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51,5°.

Benzolsulfonsäure-tetralyl-(6)-ester, Tetralyl-(6)-benzolsulfonat $C_{16}H_{16}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle$. *B.* Beim Erhitzen von Tetralol-(6) mit Benzolsulfochlorid in Pyridin (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; *C.* **1925** II, 615; *Frdl.* **15**, 1714). — Krystalle. F: 95°. Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Wasser.

Benzolsulfonsäure-[4-nitroso-naphthyl-(1)-ester], [4-Nitroso-naphthyl-(1)]-benzolsulfonat oder **Naphthochinon-(1.4)-monoxim-benzolsulfonat** $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$ oder $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Beim Schütteln von Naphthochinon-(1.4)-monoxim mit Benzolsulfochlorid in Pyridin (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183° bis 184°. — Zersetzt sich bei der Verseifung.

Äthylenglykol-bis-benzolsulfonat $C_{14}H_{14}O_6S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Glykol in 20%iger Natronlauge unter Kühlung (FÖLDI, *B.* **60**, 660). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 49—50°. Kp_1: 190°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin. — Zersetzt sich bei 310° (unkorr.). Erhitzt man kurz auf 315° und hält dann die Temperatur bei 270°, so erhält man Benzolsulfonsäure, Acetaldehyd, Acetylen, schweflige Säure und kohlige Zersetzungsprodukte.

Glycerin-tris-benzolsulfonat $C_{21}H_{20}O_9S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf die Mono- oder Dinatriumverbindung des Glycerins in Äther oder Benzol, zum Schluß bei Siedetemperatur (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2762). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°.

3-Benzolsulfonyloxy-d-campher $C_{16}H_{20}O_4S$, Formel I. *B.* Aus 3-Oxy-d-campher und Benzolsulfochlorid in heißem Pyridin (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 171). — F: 79—80°.

I. $H_2C—C(CH_3)—CO$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH—CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

II. $H_2C—C(CH_3)—CH \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH—CO$

3-Benzolsulfonyloxy-dl-campher $C_{16}H_{20}O_4S$, Formel I. F: 79—80° (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 172).

3-Benzolsulfonyloxy-campher aus niedrigerschmelzendem 3-Oxy-campher $C_{16}H_{20}O_4S$, Formel I (H 32). Ist ein Gemisch aus den Benzolsulfonaten des 3-Oxy-d-camphers und des rechtsdrehenden 2-Oxy-epicamphers (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 155, 172; vgl. dazu BR., BREDT-SAVELSBERG, *B.* **62**, 2214 und die E II **8**, 21 bei 3-Oxy-campher angegebene Literatur).

2-Benzolsulfonyloxy-l-epicampher $C_{16}H_{20}O_4S$, Formel II. Ist H 32 als 3-Benzolsulfonyloxycampher aus höherschmelzendem 3-Oxy-campher aufgeführt. Zur Konstitution vgl. E II 8, 24. — *B.* Aus optisch-aktivem 2-Oxy-l-epicampher und Benzolsulfochlorid in heißem Pyridin (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 171; vgl. dazu BR., BREDT-SAVELSBERG, *B.* **62**, 2214). — Krystalle (aus Methanol). F: 110° (BR.).

Benzolsulfonsäure-desylester, Benzoin-benzolsulfonat $C_{20}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Benzoin in Benzol mit Benzolsulfochlorid und gepulvertem Natriumhydroxyd (FÖLDI, *B.* **60**, 664). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99° bis 100°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett. — Zersetzt sich bei 160° unter schwacher Wärmeentwicklung in Benzolsulfonsäure und ein gelbes schwefelfreies Produkt.

2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ (E I 11). Liefert beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) bei 12° 6-Nitro-2-benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd (DAVIES, *Soc.* **123**, 1585).

6-Nitro-2-benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd $C_{14}H_{11}O_7NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (DAVIES, *Soc.* **123**, 1585). — Wird am Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur grünlichblau. Beim Erwärmen einer Lösung in Aceton mit wenig konz. Natronlauge entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Kochen mit Wasser ein krystallinischer Indigofarbstoff abscheidet.

3-Benzolsulfonyloxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{17}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid in alkal. Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 482437; *Frdl.* **16**, 494). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 170° (unkorr.). — Liefert bei Einw. von Natriumhypochlorit und Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge 3-Amino-naphthol-(2).

2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_6S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 11). F: 209° (DAVIES, *Soc.* 123, 1585). Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 10° 6-Nitro-2-benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzoesäure.

6-Nitro-2-benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_8NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch bei der Oxydation von 6-Nitro-2-benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat (DAVIES, *Soc.* 123, 1585). — Tafeln (aus Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzolsulfonylperoxyd, Benzolsulfonylperoxyd $C_{12}H_{10}O_6S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2O_2$ (H 34). Zur Bildung aus Benzolsulfochlorid und Natriumperoxyd (vgl. H 34) vgl. FICHTER, STOCKER, *Helv.* 7, 1071. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Wasser auf ca. 60° Benzolsulfonsäure, Phenol und Schwefelsäure.

Benzolsulfonsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_5S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2O$ (H 34; E I 11). Zur Bildung aus Benzolsulfonsäure und Thionylchlorid (vgl. E I 11) vgl. FICHTER, STOCKER, *Helv.* 7, 1072. — Gibt bei Einw. von 90—95%igem Wasserstoffperoxyd unter Explosion wenig 1.2-Dioxy-benzolsulfonsäure-(4) und andere Produkte; in Eisessig verläuft die Reaktion milder. In Gegenwart von Palladiummohr zersetzt sich eine Mischung von Benzolsulfonsäureanhydrid, Eisessig und 100%igem Wasserstoffperoxyd explosionsartig. Eine Mischung mit konz. Wasserstoffperoxyd macht nach starker Verdünnung aus Kaliumbromid-Lösung augenblicklich Brom frei (Reaktion auf nicht isolierte Benzolsulfopersäure).

Benzolsulfonsäurefluorid, Benzolsulfofluorid $C_6H_5O_2FS = C_6H_5\cdot SO_2F$. *B.* Aus Benzol und Fluorsulfonsäure bei 16—20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 15). — Kp: 207° (ST., SCHUBART, SCHMIDT, *B.* 61, 681), 203—204° (ST.); Kp_{14}: 90—91° (ST.). Mit Wasserdampf flüchtig (ST.). D_4^{20}: 1,3286; n_D^{18}: 1,4932 (ST.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und siedender konzentrierter Salzsäure geringe Mengen Thiophenol (ST.). Reagiert nicht mit Ammoniak in Äther; beim Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder Stehenlassen mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur entsteht Benzolsulfamid (ST.). Wird durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder durch überschüssige Chlorsulfonsäure in Benzolsulfochlorid übergeführt (ST.). In Benzollösung entsteht in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 50—55° Diphenylsulfon (ST.). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 60° 3-Nitro-benzolsulfofluorid (ST.). Gibt mit Alkohol in alkal. Lösung unterhalb 15° Benzolsulfonsäureäthylester (ST.). Reagiert selbst beim Erhitzen nicht mit Anilin; gibt aber bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin-Lösung Benzolsulfonsäurehydrazid (ST.).

Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfochlorid $C_6H_5O_2ClS = C_6H_5\cdot SO_2Cl$ (H 34; E I 11). *B.* Beim Behandeln von benzolsulfinsaurem Natrium mit Sulfurylchlorid in warmem Äther (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* 56, 215). Bei der Umsetzung von Natriumbenzolsulfonat mit Phosphortrichlorid (HOWARD, DERICK, *Am. Soc.* 46, 168). Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Phenyldichlorarsin (STEINKOPF, SCHUBART, SCHMIDT, *B.* 61, 681). — Kp_{17}: 120—121° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 16); Kp_{20}: 134° (unkorr.); Kp_{25}: 140° (unkorr.) (H., D.).

Wird durch Natriumarsenit in siedender Natronlauge zu Benzolsulfinsäure reduziert (GUTMANN, *Fr.* 65, 251). Benzolsulfinsäure entsteht auch bei der Einw. von Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Jod und folgenden Spaltung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* 50, 804) oder beim Behandeln mit Natriumjodid und Zinkstaub in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* 47, 194). Bei der Einw. von überschüssigem Natriumjodid in Aceton unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man neben Benzolsulfinsäure geringe Mengen Diphenylsulfon und etwas Benzolsulfojodid (G.-F., R., *M.* 47, 191). Geschwindigkeit der Hydrolyse bei 25° in 50%igem wäßrigem Aceton und in verd. Alkohol: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 523; in Aceton + sehr verd. Schwefelsäure: O., BE., *R.* 46, 618. Benzolsulfochlorid reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines gelben bis roten Öls (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* 51, 1455). Löst Kupferbronze in Gegenwart von Pyridin (KARRER, Mitarb., *Helv.* 11, 233).

Die Reaktion von Guanidincarbonat mit Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge führt nicht zu Benzolsulfonylguanidin (vgl. ACKERMANN, *H.* 47 [1906], 366; H 37), sondern zum Guanidinsalz der Benzolsulfonsäure (KARRER, EPPRECHT, *Helv.* 24 [1941], 310). Benzolsulfochlorid gibt entgegen VORLÄNDER, NOLTE (*B.* 46 [1913], 3219; E I 11) beim Behandeln mit Trimethylamin in absol. Äther bei 0°, langsamer bei —80°, Tetramethylammoniumchlorid und Benzolsulfonsäure-dimethylamid; in Wasser oder wäßr. Alkohol entstehen geringe Mengen Trimethylammoniumbenzolsulfonat(?) und andere Produkte (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* 47, 1347). Bei der Umsetzung mit dem Dimethylaminsalz der Dimethyldithiocarbamidsäure in Äther bei 0° erhält man Benzolsulfinsäure, geringe Mengen Benzolsulfonsäure-dimethylamid und N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramdisulfid (E II 4, 577) (v. BRAUN, KAISER, *B.* 56, 550). Liefert beim Kochen mit 2 Mol Dimethylanilin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Dimethylamino-diphenylsulfon (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHWARZ, *B.* 61, 1307). Bei der Einw. von β-Diäthyl-

amino-äthylalkohol auf Benzolsulfochlorid in Benzol erhält man eine bei 275° schmelzende Verbindung (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* 47, 251). Reagiert mit Pyridin in absol. Äther in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Bildung einer Additionsverbindung $C_6H_5 \cdot SO_2Cl + C_5H_5N$ (F: 110—112°), die beim Versetzen mit Alkohol, beim Umkrystallisieren aus Aceton oder beim Aufbewahren an der Luft in Pyridinbenzolsulfonat übergeht; ein Gemisch aus Benzolsulfochlorid und Pyridin ohne Lösungsmittel färbt sich unter starker Erwärmung gelb, doch ist das Additionsprodukt durch Fällen mit Äther nicht nachweisbar; nach dem Erkalten des Gemisches, bei der Einw. von Natriumjodid oder bei der Elektrolyse erhält man Pyridinbenzolsulfonat (G.-F., RIESENFELD, *M.* 47, 186, 195, 198; vgl. SCHWARZ, DEHN, *Am. Soc.* 39 [1917], 2451). Farbreaktionen bei Einw. von Kaliumhydroxyd auf das Gemisch von Benzolsulfochlorid und Pyridin oder auf die Additionsverbindung: G.-F., R.[1]). Benzolsulfochlorid reagiert mit Chinolin erst bei längerem Erwärmen unter Bildung von Chinolinbenzolsulfonat (G.-F., R., *M.* 47, 203).

Gibt beim Erwärmen mit Diphenylarsin Diphenylchlorarsin, [Benzolsulfonsäure]-[diphenylarsinsäure]-anhydrid und etwas Diphenyldisulfid; bei der Umsetzung mit Diphenylarsinsäure entsteht nur [Benzolsulfonsäure]-[diphenylarsinsäure]-anhydrid (STEINKOPF, SCHUBART, SCHMIDT, *B.* 61, 680). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter starker Kühlung erhält man Diphenylsulfon, Chlorbenzol und Spuren Benzolsulfinsäure; reagiert mit p-Tolylmagnesiumbromid unter Bildung von viel Benzolsulfinsäure neben Phenyl-p-tolylsulfon, 4-Chlor-toluol und wenig Di-p-tolyl; weitere Reaktionen mit Benzylmagnesiumchlorid, α-Naphthylmagnesiumbromid und Styrylmagnesiumbromid: GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* 51, 3506; vgl. a. HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* 119, 1189, 1192; WEDEKIND, SCHENK, *B.* 54, 1609. Liefert beim Kochen mit Di-p-tolyl-quecksilber in Toluol sehr geringe Mengen p-Tolyl-quecksilberchlorid und Phenyl-p-tolyl-sulfon (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* 45, 1070).

Benzolsulfonsäurejodid, Benzolsulfojodid $C_6H_5O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2I$ (H 39). *B.* In sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit 1,5 Mol Natriumjodid in wasserfreiem Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, *M.* 47, 191). — Gelbliche Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 43—45°; Kp_{24}: 130—135°. Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Chloroform. Löst sich in Benzin mit rötlichgelber Farbe, spaltet beim Stehenlassen der Lösung Jod ab.

Benzolsulfonsäureamid, Benzolsulfonamid, Benzolsulfamid $C_6H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 39; E I 12). *B.* Aus Benzolsulfofluorid bei kurzem Schütteln mit konz. Ammoniak oder bei ca. 12-stdg. Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 15). Durch Erhitzen des Hydroxylaminsalzes der Benzolsulfinsäure auf 100—110° oder durch Kochen von Benzolsulfinsäureamid mit Hydroxylamin in absol. Alkohol (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* 47, 1356). — Blättchen (aus Wasser). F: 150—151° (WH., J.). — Bei der elektrolytischen Oxydation in 0,5 n-Schwefelsäure an einer Platin-Anode bei 60° entstehen Ammoniak und Stickstoff (FICHTER, LÖWE, *Helv.* 5, 65). Die Natriumverbindung liefert beim Kochen mit Benzolsulfonsäure-allylester in Toluol Benzolsulfonsäure-allylamid und Benzolsulfonsäure-diallylamid (FÖLDI, *B.* 55, 1542). Benzolsulfonamid gibt bei der Umsetzung mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid in überschüssiger Kalilauge (vgl. H 40) Azidobenzol und Benzolsulfinsäure; reagiert analog mit 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und mit o-, m- und p-Toluoldiazoniumchlorid (DUTT, WHITEHEAD, WORMALL, *Soc.* 119, 2092). Reagiert mit Pseudosaccharinchlorid $C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl\\SO_2\end{matrix}{>}N$ in Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Saccharin-[benzolsulfonyl-imid] $C_6H_4{<}\begin{matrix}C(:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)\\SO_2\end{matrix}{>}NH$ (Syst. Nr. 4277) (KLAGES, *J. pr.* [2] 116, 172). — Nachweis als N-Benzolsulfonyl-phthalimid (F: 205°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* 51, 3652. — Perjodid $3C_6H_7O_2NS + KI + 2I_2$ (?). *B.* Beim Mischen einer Lösung von Benzolsulfonamid in 2,5%iger Kalilauge mit einer konz. Jod-Kaliumjodid-Lösung (ROBERTS, *Soc.* 123, 852). Dunkle Krystalle. — Verbindung mit Guanidin $CH_5N_3 + C_6H_7O_2NS$. Schuppen. F: 183° (Zers.) (MARCKWALD, STRUWE, *B.* 55, 462).

Benzolsulfonsäure-dimethylamid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 40). *B.* Bei der Einw. von Trimethylamin auf Benzolsulfochlorid in absol. Äther bei 0° (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* 47, 1347). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 47—48°.

Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E I 12). Das von KAUFFMANN, VORLÄNDER (*B.* 43, 2741) und VORLÄNDER, NOLTE (*B.* 46, 3219, 3221) beschriebene Chlorid war nach JONES, WHALEN (*Am. Soc.* 47, 1348) ein Gemisch von Benzolsulfonsäure-dimethylamid und Tetramethylammoniumchlorid.

---

[1]) Über Aufspaltung des Pyridinrings vgl. aus neuerer Zeit z. B. SCHWARZENBACH, WEBER, *Helv.* 25 [1942], 1631.

Benzolsulfonsäure-methyläthylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 41). Kp_{10}: 195—196° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* 55, 3167 Anm. 3); Kp_{13}: 173° (v. BR., JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1426).

Benzolsulfonsäure-methylpropylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 41). Kp_{13}: 182—183° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1427).

Benzolsulfonsäure-isopropylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ (H 41). Kp_{13}: 190° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1428). Löst sich leicht in Alkalien.

Benzolsulfonsäure-methylisopropylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-isopropylamid und überschüssigem Methyljodid in alkoholisch-wäßriger Alkalilauge (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1428). — Kp_{13}: 175°.

Benzolsulfonsäure-diisopropylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Diisopropylamin in alkal. Lösung (TAIPALE, Ж. 54, 672; *C.* 1924 I, 902). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—94,5°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-propylbutylamid $C_{13}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-propylamid und Butylbromid (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* 55, 3169). — Öl. Kp_{12}: 202—204°.

Benzolsulfonsäure-isobutylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 41). *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Isobutylamin in 12%iger Kalilauge (TAIPALE, Ж. 56, 106; *C.* 1926 I, 871). — Leicht löslich in Aceton; leicht löslich in Alkalien (T., *B.* 56, 962).

Benzolsulfonsäure-diisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 41). Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 56,5—57° (TAIPALE, *B.* 56, 962; Ж. 56, 106; *C.* 1926 I, 872).

H 41, Z. 3 v. u. statt „Isobutylamin" lies „Diisobutylamin".

Benzolsulfonsäure-allylamid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (H 42). *B.* Beim Kochen von Benzolsulfonamidnatrium mit Benzolsulfonsäure-allylester in Toluol, neben Benzolsulfonsäure-diallylamid (FÖLDI, *B.* 55, 1542). — F: 36°. Kp_{10}: 197—199°.

Benzolsulfonsäure-diallylamid $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbliches viscoses Öl. Siedet unter 11 mm Druck zwischen 180° und 190° (FÖLDI, *B.* 55, 1542). D_4^{15}: 1,086.

Benzolsulfonsäure-oxymethylamid $C_7H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Benzolsulfonamid und Formaldehyd-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bei ca. 70° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 403718; *C.* 1925 I, 440; *Frdl.* 14, 407). — F: 125°. — Spaltet beim Erhitzen oder beim Auflösen in Alkalien Formaldehyd ab.

N-Benzolsulfonyl-O-äthyl-isoharnstoff $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff und Benzolsulfochlorid in Äther + konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 3179). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°; längere Zeit aufbewahrte Präparate schmolzen nach dem Umkrystallisieren zwischen 76° und 110°, einige Tage später einheitlich bei 101°.

Benzolsulfonylguanidin $C_7H_9O_2N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$ (H 44). Die von ACKERMANN (*H.* 47 [1906], 366) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde als Guanidinsalz der Benzolsulfonsäure erkannt (KARRER, EPPRECHT, *Helv.* 24 [1941], 310).

N'-Benzolsulfonyl-N-methyl-guanidin $C_8H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CH_3$ (H 45). Die von ACKERMANN (*H.* 48 [1906], 382; vgl. SMORODINZEW, ADOWA, *H.* 182, 261) unter dieser Formel beschriebene Verbindung dürfte in Analogie zur Umformulierung des Benzolsulfonylguanidins (s. o.) als Methylguanidinsalz der Benzolsulfonsäure aufzufassen sein.

4-Benzolsulfonyl-S-benzyl-1-isopropyliden-isothiosemicarbazid, Aceton-[N-benzolsulfonyl-S-benzyl-isothiosemicarbazon] $C_{17}H_{19}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5){:}N \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Kochen von Aceton-[S-benzyl-isothiosemicarbazon] (E II 6, 435) mit Benzolsulfochlorid in Natriumäthylat-Lösung (WILSON, BURNS, *Soc.* 121, 874). — $NaC_{17}H_{18}O_2N_3S_2$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Benzolsulfamino-propionsäure, [Benzolsulfonyl-alanin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Benzolsulfonyl-l(+)-alanin*** $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung des inaktiven Benzolsulfonylalanins mit Hilfe von Nor-d-pseudoephedrin (Syst. Nr. 1855) in Wasser; das Salz des Benzolsulfonyl-d(—)-alanins fällt zuerst aus (GIBSON, LEVIN, *Soc.* 1929, 2755). Aus l(+)-Alanin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (G., L.). — Krystalle (aus Wasser). F: 126—127°. — Natriumsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —33,6° (Wasser; c = 0,4), —10,5° (Alkohol; c = 0,4).

Methylester $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 65—67° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —42,3° (Alkohol; c = 0,3).

Amid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 211° bis 212° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —75,0° (Wasser; c = 0,2), —41,9° (Alkohol; c = 0,4). Leicht löslich in heißem Aceton und heißem Wasser.

b) ***Benzolsulfonyl - d(—) - alanin*** $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei Benzolsulfonyl-l(+)-alanin. — Prismen (aus Wasser). F: 126—127° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2756). — Natriumsalz. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +33,4° (Wasser; c = 0,4). — Salz des Nor-d-pseudoephedrins $C_9H_{13}ON + C_9H_{11}O_4NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 147—148°. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +46,6° (Wasser; c = 0,4). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 65—67° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +42,6° (Alkohol; c = 0,4).

Amid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 211° bis 212° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +41,3° (Alkohol; c = 0,4). Leicht löslich in heißem Aceton und heißem Wasser.

c) ***dl-Benzolsulfonylalanin*** $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 46). F: 124—125° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2755). — Läßt sich mit Hilfe von Nor-d-pseudoephedrin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Methylester $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 52° (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757).

Amid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und konz. Ammoniak unter Eiskühlung (GIBSON, LEVIN, *Soc.* **1929**, 2757). — Nadeln (aus Methanol). F: 179—180°.

β-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von β-Benzolsulfamino-propionsäure (H 46) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PETERS, *H.* **159**, 276). Erscheint im Hundeharn nach Verfütterung oder subcutaner Injektion von δ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure (P., *H.* **159**, 273) oder von ζ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-önanthsäure (FLASCHENTRÄGER, BECK, *H.* **159**, 283). — Nadeln oder Prismen. F: 99—100° (P.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,975 g, bei 100° 6,303 g Säure; 100 Tle. Äther lösen bei 20° 10,74 Tle. (P.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (P.). — Verhalten im Tierkörper: P., *H.* **159**, 277. — Das Silbersalz ist krystallisiert, die Salze der Schwermetalle sind amorph und wenig löslich (P.).

α-Benzolsulfamino-isobuttersäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 711). — Nadeln. F: 144°.

α - [Benzolsulfonyl - methyl - amino] - isobuttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzolsulfamino-isobuttersäure und Methyljodid in Natronlauge auf dem Wasserbad (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 711). — Nadeln. F: 171°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode Methylamin, Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

γ - Benzolsulfamino - n - valeriansäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Amino-n-valeriansäure und Benzolsulfochlorid in Kalilauge (PETERS, WATANABE, *H.* **159**, 263). Erscheint im Hundeharn nach subcutaner Injektion von 10-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-undecansäure-(1), neben γ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure (FLASCHENTRÄGER, HALLE, *H.* **159**, 293). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 114° bis 115° (P., W.). 1 Tl. löst sich bei 100° in 52 Tln. Wasser, bei Zimmertemperatur in 746 Tln. Wasser und in 34 Tln. Äther; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Petroläther (P., W.). — Das Quecksilber(II)-salz ist leicht löslich; Silbersalz, Zinksalz und Bleisalz sind amorph und schwer löslich (P., W.).

γ - [Benzolsulfonyl - methyl - amino] - n - valeriansäure $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von γ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure mit Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge (PETERS, WATANABE, *H.* **159**, 264). Über eine Bildung im Organismus aus 10-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-undecansäure-(1) s. im vorangehenden Artikel. — Doppelbrechende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser. — Verhalten im Tierkörper: P., W.

δ - Benzolsulfamino - n - valeriansäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$ (H 46; E I 13). Zur Bildung durch Oxydation von Benzolsulfonyl-piperidin (vgl. H 46) vgl. PETERS, *H.* **159**, 271.

δ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (E I 13). *B.* Durch Behandeln von δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge unter Eiskühlung (PETERS, *H.* **159**, 271). — Doppelbrechende Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,75 g, bei 100° 2,21 g Säure; 100 Tle. Äther lösen bei 20° 31,00 g Säure. — Wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung oder subcutaner Injektion zu β-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-propionsäure (S. 26) abgebaut. — Die Schwermetallsalze sind amorph und unlöslich.

Benzolsulfonyl-l(—)-leucin $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 46). Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 86—87° (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 30). $[\alpha]_D$: —39,1° (1n-Natronlauge; c = 10) (G., D., *H.* **175**, 29).

dl-Benzolsulfonyl-leucyl-glycin $C_{14}H_{20}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Benzolsulfochlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 212). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Essigester, sehr schwer in Aceton, Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 100°: A., M., *H.* **174**, 203.

ζ-Benzolsulfamino-önanthsäure $C_{13}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ (H 47). 1 Tl. löst sich in 390 Tln. Wasser von Zimmertemperatur und in 100 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (FLASCHENTRÄGER, BECK, *H.* **159**, 282).

ζ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-önanthsäure $C_{14}H_{21}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Umsetzung von ζ-Benzolsulfamino-önanthsäure mit Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge (FLASCHENTRÄGER, BECK, *H.* **159**, 282). — Dickflüssiges Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in kaltem Wasser. — Wird vom Hund nach subcutaner Injektion zu β-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-propionsäure abgebaut.

9-Benzolsulfamino-decan-carbonsäure-(1), 10-Benzolsulfamino-undecansäure-(1) $C_{17}H_{27}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 10-Amino-undecansäure-(1) mit 3 Mol Benzolsulfochlorid und verd. Natronlauge (FLASCHENTRÄGER, HALLE, *H.* **159**, 291). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, Propanol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol.

9-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-decan-carbonsäure-(1), 10-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-undecansäure-(1) $C_{18}H_{29}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 10-Benzolsulfamino-undecansaure-(1) mit uberschussigem Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge (FLASCHENTRAGER, HALLE, *H.* **159**, 292). — Krystalle. Schmilzt bei ca. 50° zu einer truben Flüssigkeit. Leicht loslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird bei subcutaner Injektion im Organisums des Hundes zu γ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure und γ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure abgebaut.

Diazomalonsäure-mono-benzolsulfonylamid $C_9H_7O_5N_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2H$. *B.* Durch spontane Umlagerung von 1-Benzolsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (CURTIUS, EHRHART, *J. pr.* [2] **106**, 70, 72; vgl. C., JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 92). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 106° (Zers.; unkorr.). — Zerfällt beim Erwarmen mit verd. Mineralsäuren in Benzolsulfonamid, Glykolsaure, Kohlendioxyd und Stickstoff.

Diazomalonsäure-äthylester-benzolsulfonylamid $C_{11}H_{11}O_5N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch spontane Umlagerung von 1-Benzolsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (CURTIUS, EHRHART, *J. pr.* [2] **106**, 70, 73; C., JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 92). — Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 79° (unkorr.) (C., E.). Leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (C., E.). — Spaltet beim Erhitzen auf 110° Stickstoff ab; die erhaltene Schmelze gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure geringe Mengen Glykokoll (C., E., *J. pr.* [2] **106**, 69, 74). Ist gegen Jod und Säuren, selbst siedende konzentrierte Salzsäure beständig (C., E.). Geht bei der Einw. von Natriumathylat-Losung in das Natriumsalz des 1-Benzolsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsaure-(4)-athylesters über, in verd. Natronlauge entsteht das Natriumsalz der entsprechenden Saure (C., E.). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem starkem Ammoniak im Rohr auf 70° und nachfolgenden Ansauern ein öliges Produkt, das beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Alkohol in 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-benzolsulfonylamid übergeht (C., E.; C., J.). Die Lösung in Alkohol liefert bei gelindem Erwärmen mit ca. 3 Mol Hydrazinhydrat das Bis-hydrazinsalz des 1-Amino-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-benzolsulfonylamids (Syst. Nr. 3939) (C., E.; C., J.).

1.4-Bis-benzolsulfamino-butan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-tetramethylendiamin, N.N'-Dibenzolsulfonyl-putrescin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Putrescin und Benzolsulfochlorid in 10%iger Natronlauge (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **163**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-tetramethylendiamin, N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-putrescin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot [CH_2]_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von N.N'-Dibenzolsulfonyl-putrescin mit Dimethylsulfat in Natronlauge (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **168**, 223). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 100° N.N'-Dimethyl-putrescin.

Benzolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-benzolsulfonamid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NHCl$ (H 48; E I 13). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Chlorkalk auf Benzolsulfonamid und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Natriumchlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 390658; *C.* **1924** II, 888; *Frdl.* **14**, 1426). — Wird durch Titan(III)-chlorid in verd. Salzsäure in der Siedehitze quantitativ reduziert (BLACK, HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2531). Das Kaliumsalz oxydiert Hydrazinhydrat quantitativ zu Stickstoff (H., M., *Soc.* **121**, 909).

Benzolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-benzolsulfonamid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl_2$ (H 48; E I 13). Oxydiert Hydrazinhydrat quantitativ zu Stickstoff (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 909).

Benzolsulfonsäure-dibromamid, N.N-Dibrom-benzolsulfonamid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NBr_2$ (H 49; E I 13). Wird durch Titan(III)-chlorid in verd. Salzsäure in der Siedehitze quantitativ reduziert (BLACK, HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2531). Reagiert mit Hydrazinhydrat wie die vorangehende Verbindung (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 909).

Benzolsulfonsäure-jodamid, N-Jod-benzolsulfonamid $C_6H_6O_2NIS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NHI$. — Kaliumsalz $KC_6H_5O_2NIS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NKI$. *B.* Beim Zufügen einer Lösung von Benzolsulfonamid in 10%iger Kalilauge zu überschüssiger Jod-Kaliumjodid-Lösung und Zerlegen des entstandenen Perjodids mit 50%iger Kalilauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 851). Bei tropfenweisem Zufügen von 50%iger Kalilauge zu einer Mischung von Benzolsulfonamid und überschüssigem Jod in wenig Wasser (R.). Krystalle, die hypojoditähnlich riechen. Zersetzt sich langsam an der Luft. Explodiert beim Erhitzen. Oxydiert Arsenite quantitativ. Führt Aceton und Alkohol in Jodoform über. Wird in wäßr. Lösung, besonders beim Erwärmen, unter Bildung von Benzolsulfonamid, Jod, Jodid und Jodat gespalten. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure entstehen Jod und Benzolsulfonamid. Bei der Umsetzung mit verd. Ammoniak wird Jodstickstoff gebildet. Reagiert mit Methylamin in Wasser unter Bildung von N.N-Dijod-methylamin.

α-[Methyl-(2-nitro-benzyl)-ketoxim]-benzolsulfonat, α-[2-Nitro-phenylaceton-oxim]-benzolsulfonat $C_{15}H_{14}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit α-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim in Pyridin unter Kühlung (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* **58**, 1243). — Tafeln (aus Alkohol). F: 92° (N., H., R.). — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Acetyl-[2-nitro-benzylamin] (N., H., R.). Beim Kochen mit Alkohol und 1 Mol Wasser erhält man benzolsulfonsaures 2-Nitrobenzylamin und Essigester (N., v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 112, 131). Gibt beim Schütteln mit alkoh. Kalilauge α-Amino-α-[2-nitro-phenyl]-aceton (N., v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 120, 133). Beim Schütteln des gepulverten Esters mit alkoh. Ammoniak entsteht 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[2-nitro-phenyl]-3.6-dihydro-pyrazin (Syst. Nr. 3488) (N., v. FR., *A.* **449**, 121, 132; N., H., R., *B.* **58**, 1236).

β-[Methyl-(2-nitro-benzyl)-ketoxim]-benzolsulfonat, β-[2-Nitro-phenylaceton-oxim]-benzolsulfonat $C_{15}H_{14}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim in Pyridin unter Kühlung (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* **58**, 1243). — Tafeln (aus Alkohol). F: 113°. — Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht 2-Nitro-phenylessigsäure-methylamid.

Benzylaceton-oxim-benzolsulfonat $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N : C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylacetonoxim und Benzolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung (NEBER, UBER, *A.* **467**, 64). — Krystalle. F: 80°. — Geht bei längerem Liegenlassen am Sonnenlicht unter vorübergehender Verflüssigung in eine Verbindung $C_{16}H_{19}O_4NS$ (F: 86—88°; sehr leicht löslich in Wasser) über. Wandelt sich beim Erhitzen mit absol. Alkohol oder beim Aufbewahren mit Alkohol in der Kälte in das benzolsulfonsaure Salz des β-Phenyl-äthylamins um. Liefert beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung 2-Amino-3.3-diäthoxy-1-phenyl-butan bzw. 2-Amino-1-phenyl-butanon-(3) (als p-Toluolsulfonat isoliert).

Dibenzylketoxim-benzolsulfonat $C_{21}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot N : C(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylketoxim und Benzolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung (NEBER, UBER, *A.* **467**, 60). — Nadeln. F: 75°. — Beim Kochen mit absol. Alkohol erhält man das benzolsulfonsaure Salz des Benzylamins, Dibenzylketoxim und Phenylessigsäureäthylester. Liefert bei Einw. von Kaliumäthylat-Lösung α-Amino-α.γ-diphenyl-aceton (als p-Toluolsulfonat isoliert). Beim

Schütteln des gepulverten Esters mit alkoh. Ammoniak erhält man die benzolsulfonsauren Salze von Benzylamin, Phenacetamidin und N-Benzyl-phenacetamidin, Dibenzylketoxim, Phenylessigsäureamid, Benzylcyanid und andere Produkte (N., U., *A.* **467**, 56, 67).

Chinonmonoxim-benzolsulfonat $C_{12}H_9O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C_6H_4 : O$ (H 50). *B.* Aus Chinonoxim und Benzolsulfochlorid in Pyridin (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 13).

Chinondioxim-bis-benzolsulfonat $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C_6H_4 : N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chinondioxim und Benzolsulfochlorid in Pyridin (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 15). — F: 175—178°.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-benzolsulfonat[1]) $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C_{10}H_6 : O$.
a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form auf 125° (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 815). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 141°. — Gibt beim Erwärmen mit 8%iger Natronlauge auf 60° hochschmelzende 2-Cyan-zimtsäure.
b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Zugabe von 8%iger Natronlauge zu einer konz. Lösung von 1-Nitroso-naphthol-(2) und Benzolsulfochlorid in Aceton unter Kühlung mit Eis (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 815). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 124—125° (Zers.). — Geht bei kurzem Erhitzen auf 125° in die höherschmelzende Form über. Gibt beim Erwärmen mit 8%iger Natronlauge auf 60° niedrigschmelzende 2-Cyan-zimtsäure.

Naphthochinon-(1.4)-monoxim-benzolsulfonat $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C_{10}H_6 : O$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 22.

Anthrachinon-monoxim-benzolsulfonat $C_{20}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$. *B.* Aus Anthrachinon-monoxim und Benzolsulfochlorid in heißem Pyridin (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 22). — Nadeln (aus Eisessig). F: 154°.

O-Benzolsulfonyl-N.N-dimethyl-3-nitro-benzamidoxim $C_{15}H_{15}O_5N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim und Benzolsulfochlorid in Chloroform bei Gegenwart von Natriumcarbonat (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

O-Benzolsulfonyl-hydroxylamin-N.N-disulfonsäure $C_6H_7O_9NS_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Schütteln von Benzolsulfochlorid mit hydroxylamin-N.N-disulfonsaurem Kalium und 1 Mol verd. Kalilauge (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1491). — $K_2C_6H_5O_9NS_3$. Nadeln (aus schwach alkalischem Wasser). Ziemlich schwer löslich.

Benzolsulfonsäurehydrazid, Benzolsulfonylhydrazin $C_6H_8O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$ (H 52). Gibt bei der Umsetzung in salzsaurer Lösung mit 1 Mol Chinon bei —5° 4-[Benzolsulfonyl-diazo]-phenol, mit 2 Mol Chinon bei ca. 25° 2.5-Dioxy-diphenylsulfon (E II **6**, 1072) und p-Oxy-benzoldiazoniumchlorid (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 78).

Chinon-mono-benzolsulfonylhydrazon bzw. **4-Benzolsulfonyldiazo-phenol** $C_{12}H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$ bzw. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 101° (Zers.) (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 78). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe unter Zersetzung. — Wird durch verd. Mineralsäuren schon in der Kälte in Benzolsulfinsäure und p-Oxy-benzoldiazoniumsalz gespalten. Liefert bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Kühlung neben anderen Produkten Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 53; E I 14).

E I 14, Z. 20 v. o. statt „(Syst. No. 2228)" lies „(Syst. No. 2242a; E I **16**, *414)".*

[4-Benzolsulfonyldiazo-phenyl]-benzoat (?) $C_{19}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Syst. Nr. 2112.

Benzolsulfonsäure-nitramid, N-Nitro-benzolsulfonamid $C_6H_6O_4N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$ (H 53). Zur Bildung aus Benzolsulfonamid und konz. Salpetersäure (H 53) vgl. MATHEWS, *J. phys. Chem.* **24**, 108. — Löslichkeit der Salze in flüssigem Ammoniak: M. — $NH_4C_6H_5O_4N_2S$. Gelbe Prismen. Mäßig löslich in Wasser. — $LiC_6H_5O_4N_2S$. Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — $NaC_6H_5O_4N_2S$. Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — $Cu(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 4NH_3$. Dunkelblaue Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_6H_5O_4N_2S + H_2O$. Olivfarbene Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — $AgC_6H_5O_4N_2S + NH_3$. Olivfarbene Prismen. Mäßig löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — $Sr(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — $TlC_6H_5O_4N_2S$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ni(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 6H_2O$. Grüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ni(C_6H_5O_4N_2S)_2 + 6NH_3$. Purpurfarbene Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

[1]) E II **9**, 642 fälschlich als 1-Nitroso-naphthyl-(2)-benzolsulfonat bezeichnet.

Benzolsulfonsäureazid $C_6H_5O_2N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_3$ (H 53). Liefert beim Kochen mit Malonsäurediäthylester unter 20—25 mm Druck und nachfolgenden Schütteln mit Natronlauge die Natriumverbindung der 1-Benzolsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4); bei Anwendung von Natriumäthylat-Lösung an Stelle von Natronlauge entsteht das Natriumsalz des 1-Benzolsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylesters (CURTIUS, EHRHART, *J. pr.* [2] **106**, 72; C., JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 92). [H. RICHTER]

Substitutionsprodukte der Benzolsulfonsäure.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1), p-Chlor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3H$ (H 54; E I 14). *B.* Entsteht aus Chlorbenzol (vgl. H 54; E I 14) beim Kochen mit konz. Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (MEYER, *A.* **433**, 327, 333) und bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von wenig Jod auf 110° (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol Schwefeltrioxyd in eine Lösung von Chlorbenzol in Chloroform bei 0—10° (COURTOT, BONNET, *C. r.* **182**, 856). Bei raschem Eingießen einer Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in eine Lösung von Kupfer(I)-chlorid in konz. Salzsäure bei 50—60° (HAEHL, *C. r.* **177**, 194). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 67° (M., *A.* **433**, 333). — Chlorwasserstoffabspaltung beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 100—170°: DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1128. Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure entsteht ein amorphes, nicht einheitliches Produkt (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 789).

Methylester $C_7H_7O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$ (H 55). *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf Chlorbenzol bei 135° (FRÈREJACQUE, *C. r.* **183**, 607; *A. ch.* [10] **14** [1930], 156, 159). — Kp_8: 155° (F., *A. ch.* [10] **14**, 157). — Gibt eine Verbindung mit 1 Mol Hexamethylentetramin.

Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl$ (H 55; E I 14). Zur Bildung durch Behandlung von Chlorbenzol mit Chlorsulfonsäure und rauchender Schwefelsäure (H 55) vgl. Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 385049; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 386. — F: 55° (HAEHL, *C. r.* **177**, 195). — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, anfangs bei ca. 30°, 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1126).

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S$, s. nebenstehende Formel (H 55; E I 15). Zur Bildung aus 1.4-Dichlor-benzol und rauchender Schwefelsäure (E I 15) vgl. CROWELL, RAIFORD, *Am. Soc.* **42**, 148. — Gibt bei energischer Nitrierung 2.5-Dichlor-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (CR., R., *Am. Soc.* **42**, 149). Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure entsteht ein amorphes, nicht einheitliches Produkt (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 789). Gibt beim Behandeln mit Toluoldampf bei 150° unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers Di-p-tolylsulfon (E II **6**, 395), mit m-Xyloldampf bei 160° Di-asymm.-m-xylenyl-sulfon (E II **6**, 461) und 1.4-Dichlor-benzol (MEYER, *A.* **433**, 347). Liefert bei längerem Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (DE CRAUW, *R.* **50** [1931], 778). — $NH_4C_6H_3O_3Cl_2S$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 11,30 g, 100 g Methanol 20,15 g und 100 g Alkohol 2,59 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). — $Cu(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Tiefblaue Prismen. An der Luft ziemlich beständig (EPHRAIM, *B.* **54**, 405). — $Zn(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Nadeln (E., *B.* **54**, 406). — $Cd(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Prismen (E.). — $Ni(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Hellviolette Tafeln oder Prismen. Färbt sich beim Trocknen hellblau (E.). Geht beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 100° in ein violettes Salz über.

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Cl$ (E I 15). *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dichlor-benzol mit Chlorsulfonsäure auf 150° (STEWART, *Soc.* **121**, 2557) oder besser auf 120° (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 630). — F: 39° (ST.; G.-F., F.). — Gibt beim Erwärmen mit einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,52) und rauchender Schwefelsäure (5% SO_3) auf dem Wasserbad 2.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (G.-F., F., *M.* 48, 637; G.-F., NEUMANN, *M.* **50**, 235). Beim Schütteln mit alkal. Na_2SO_3-Lösung entsteht 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) (S. 5) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 179).

Jodid $C_6H_3O_2Cl_2IS = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2I$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz der 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) in wäßr. Alkohol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1823). — Goldgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 100°.

3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S$, s. nebenstehende Formel (H 55; E I 16). — $[Cr(H_2N \cdot CO \cdot NH_2)_6][C_6H_3O_3Cl_2S]_3$ + aq. Leicht verwitternde grüne Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Chloroform (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 157).

3-Brom-benzol-sulfonsäure-(1), m-Brom-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$ (H 56). *B.* Durch Erwärmen von diazotierter 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251, 1252).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1), p-Brom-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$ (H 57; E I 16). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Brombenzol mit Schwefelsaure (D: 1,84) in Gegenwart von wenig Jod auf 100° (Rây, Dey, *Soc.* **117**, 1405, 1407). — Katalytische Wirkung auf die Acetylierung von Diphenylamin durch Acetanhydrid: van Thiel, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 238; *C.* **1923** I, 881. — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Sodalösung bei 100° und 10 Atm. Benzolsulfonsäure (Rhein. Kampferfabr., D.R.P. 408182; *C.* **1925** I, 1243; *Frdl.* **14**, 384). Beim Leiten von Chlor in eine warme waßrige Lösung entsteht 4-Chlor-1-brom-benzol (Datta, Bhoumik, *Am. Soc.* **43**, 314). Reagiert mit überschüssigem Brom in Wasser unter Bildung von 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol (D., Bh., *Am. Soc.* **43**, 312). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge in Gegenwart von Kupfersulfat, im ultravioletten Licht und in Gegenwart von Kupfersulfat im ultravioletten Licht bei 107°: Rosenmund, Luxat, Tiedemann, *B.* **56**, 1953; Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge allein und in Gegenwart von Kohle und Kupfer im Dunkeln und im ultravioletten Licht: Sandonnini, *R. A. L.* [6] **2**, 429. Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure entsteht ein amorphes, nicht einheitliches Produkt (Whitmore, Ehrenfeld, *Am. Soc.* **48**, 789). Das Kaliumsalz liefert bei 10-stdg. Kochen mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid in Wasser unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Benzoesäure-sulfonsäure-(4) (R., L., T., *B.* **56**, 1955).

Chlorid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2Cl$ (H 57; E I 16). Zur Bildung durch Erwärmen von Natrium-p-brombenzolsulfonat mit Phosphorpentachlorid vgl. Marvel, Smith, *Am. Soc.* **45**, 2696.

Methylamid $C_7H_8O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylaminhydrochlorid in wäßr. Alkalilauge (Marvel, Smith, *Am. Soc.* **45**, 2697). — Krystalle (aus 92%igem Alkohol). F: 77°. Löslich in 10%iger Natronlauge.

Dimethylamid $C_8H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Marvel, Smith, *Am. Soc.* **45**, 2697). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 94°. Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

Diäthylamid $C_{10}H_{14}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und überschüssigem Diäthylamin (Marvel, Smith, *Am. Soc.* **45**, 2697). — Öl. Erstarrt bei Eiskühlung.

2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), o-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$ (H 64). *B.* Durch Diazotieren einer Lösung von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) in überschüssiger Schwefelsäure und Erwärmen mit Kaliumjodid (Barber, Smiles, *Soc.* **1928**, 1143).

3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-fluorid $C_6H_4O_2IFS = C_6H_4I \cdot SO_2F$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-fluorid mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 19). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13-14}: 137°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Äther.

Phenyljodidchlorid-sulfofluorid-(3) $C_6H_4O_2Cl_2IFS = Cl_2I \cdot C_6H_4 \cdot SO_2F$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-fluorid in kaltem Chloroform (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 20). — Gelbe Krystalle. F: 98—99°. — Im Dunkeln recht beständig.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), p-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$ (H 65; E I 18). Gibt bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure ein amorphes, nicht einheitliches Produkt (Whitmore, Ehrenfeld, *Am. Soc.* **48**, 789).

4-Jodoso-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_5O_4IS = OI \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: Newcomer, *Am. Soc.* **42**, 2002.

3-Nitroso-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = ON \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der 3-Hydroxylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. Nr. 1939) bei längerem Durchleiten von Luft durch eine Lösung in 50%igem Alkohol (F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [Leipzig-Berlin 1924], S. 270; *C.* **1924** II, 1081). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1). Bei der Reduktion mit Alkalistannit-Lösung entsteht Metanilsäure; diese bildet sich auch bei der Anlagerung von $NaHSO_3$ an das Natriumsalz und nachfolgenden Hydrolyse mit Salzsäure.

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), o-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 67; E I 20). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid mit Salpetersäure (H 67) vgl. Elgersma, *R.* **48**, 753. Trennung von den bei der Nitrierung von Benzolsulfonsäure (E I 20; vgl. a. Obermiller, D.R.P. 281176; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 125) entstehenden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Eisen(II)-salze: Fierz, Schlittler, Waldmann, *Helv.* **12**, 666. — Bildet mehrere Hydrate (E.). Schmilzt wasserfrei bei 84,9° (Woroshzow, Koslow, *Ž. obšč. Chim.* **2**, 945; *C.* **1934** I, 217). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* **48**, 772, 773. — $KC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 9,63 g (E., *R.* **48**, 767). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* **48**, 774, 775. — $RbC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 16,08 g (E., *R.* **48**, 767). — $CsC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 20,74 g (E., *R.* **48**, 767).

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 67; E I 20). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2.2′-Dinitro-diphenyldisulfid in konz. Salzsäure und wenig konz. Salpetersäure und nachfolgenden Erwärmen auf 70° (FIERZ, SCHLITTLER, WALDMANN, *Helv.* **12**, 667; WERTHEIM, *Org. Synth.* **15** [1935], 55; Coll. Vol. II [1943], 471). Beim Behandeln von 2-Nitrophenylschwefelchlorid (E II **6**, 308) mit Chlor in Gegenwart von Wasser (F., SCH., WA., *Helv.* **12**, 663).

Methylamid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylamin in Alkohol (DEMÉNY, *R.* **48**, 1151). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 113°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Toluol, schwerer in Petroläther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Äthylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. F: 103° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1152). Löslich in Schwefelkohlenstoff.

Propylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 70° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1152, 1153). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Alkohol und siedendem Wasser, schwerer in Petroläther, löslich in Schwefelkohlenstoff. Löslich in kalter 12%iger Kalilauge.

Butylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 61° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1152). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Löslich in 12%iger Kalilauge.

n-Amylamid $C_{11}H_{16}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 48° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1152, 1153). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser.

n-Hexylamid $C_{12}H_{18}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und n-Hexylamin in Gegenwart von Kaliumdicarbonat in Alkohol (DEMÉNY, *R.* **48**, 1152). — Krystalle (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 62°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

n-Heptylamid $C_{13}H_{20}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 65° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1153). Löst sich in überschüssiger verdünnter Kalilauge.

Hydrazid $C_6H_7O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Benzol in eine Lösung von 2,25 Mol Hydrazinhydrat in absol. Alkohol unterhalb 0° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1054). — Fast farblose Prismen. F: 101° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), m-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 68; E I 21). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzolsulfonsäure (H 68; E I 21) vgl. a. OBERMILLER, D.R.P. 281176; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 125; FIERZ, SCHLITTLER, WALDMANN, *Helv.* **12**, 666. Zur Darstellung durch Sulfurieren von Nitrobenzol (H 68; E I 21) vgl. noch H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 116. 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) läßt sich von den Isomeren durch Überführung in das Eisen(II)-salz abtrennen (F., SCH., W.). — Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261, 1262, 1264.

Über elektrolytische Reduktion zu Metanilsäure unter verschiedenen Bedingungen vgl. DOOLITTLE, *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 58—72; *C.* **1924** I, 1918. Einfluß von Alkali- und Erdalkalichloriden, Cadmiumchlorid und Schwefelsäure auf die Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder durch Zinn(II)-bromid und Bromwasserstoffsäure bei 25° (vgl. H 68): GOLDSCHMIDT, STORM, HASSEL, *Ph. Ch.* **100**, 198, 200, 202. Bei längerer Einw. von $NaHSO_3$ auf eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht neben nicht näher beschriebenen Aminophenolsulfonsäuren(?) das Natriumsalz der N-[2.5-Disulfo-phenyl]-sulfamidsäure (Syst. Nr. 1924) (F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoff-Studien [Leipzig-Berlin 1924], S. 257, 262; *C.* **1924** II, 1081). Bei der Reduktion der Alkalisalze mit Schwefelwasserstoff und Alkalihydrosulfid (E I 21) erhält man (neben Metanilsäure) Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3′), wenn man die Reaktionslösung durch Einleiten von Kohlendioxyd von Schwefelwasserstoff befreit, den Schwefel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum einengt (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71** [1910], 441); versetzt man die Reaktionslösung mit der zur Bindung des freien Schwefelwasserstoffs nötigen Menge Alkali und läßt stehen, so erhält man fast ausschließlich Metanilsäure (G., L., *Ph. Ch.* **71**, 443). Reduktion zu Metanilsäure erfolgt auch bei der Einw. von Natriumhydrosulfid NaSH, Natriumsulfid oder Natriumdisulfid Na_2S_2 auf die Alkalisalze bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff (G., L., *Ph. Ch.* **71**, 488—494). Geschwindigkeit der Reduktion durch Schwefelwasserstoff und Sulfide unter verschiedenen Bedingungen: G., L., *Ph. Ch.* **71**, 454, 459, 488. 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) wird ferner durch Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge zu Metanilsäure

reduziert (BUSCH, SCHULZ, *B.* 62, 1463). Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure entsteht ein amorphes, nicht einheitliches Produkt (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 789).

$KC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 3,04 g (ELGERSMA, *R.* 48, 767). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* 48, 774, 775. — $RbC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser losen bei 25° 6,09 g (E., *R.* 48, 767). — $CsC_6H_4O_5NS$. Sehr leicht löslich in Wasser (E., *R.* 48, 767).

Fluorid $C_6H_4O_4NFS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von Benzolsulfofluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 17). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol), schmilzt unscharf bei ca. 48°. Gelbe, beim Trocknen farblos werdende Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid.

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ (H 69; E I 21). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton und wäßr. Alkohol bei 25°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 521, 523, 524.

Amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 70; E I 21). Elektrische Leitfähigkeit des freien Amids und des Kaliumsalzes in flussigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* 49, 2164.

Methylamid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 70). F: 122° (DEMÉNY, *R.* 48, 1149).

Äthylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 70). F: 80° (DEMÉNY, *R.* 48, 1149). Löslich in 12%iger Kalilauge.

Diäthylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 66° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* 47, 167).

Propylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus waßr. Aceton). F: 61° (DEMÉNY, *R.* 48, 1150). Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in Petroläther und heißem Wasser.

Butylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (H 70). F: 68° (DEMÉNY, *R.* 48, 1150). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, siedendem Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in siedendem Wasser und Petroläther. Löslich in kalter 12%iger Kalilauge.

Dibutylamid $C_{14}H_{22}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 61° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* 47, 167).

n-Amylamid $C_{11}H_{16}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. Gelbliche Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 59° (DEMÉNY, *R.* 48, 1150). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petrolather und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in siedendem Wasser. Loslich in 12%iger Kalilauge.

n-Hexylamid $C_{12}H_{18}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 67° (DEMÉNY, *R.* 48, 1150). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Petrolather, schwer in siedendem Wasser. Loslich in 12%iger Kalilauge.

n-Heptylamid $C_{13}H_{20}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 71° (DEMÉNY, *R.* 48, 1151). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton und in siedendem Schwefelkohlenstoff und Petroläther, schwer in warmem Wasser. Löslich in Kalilauge.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), p-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (H 71; E I 21). Zur Bildung durch Oxydation von 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid mit Salpetersaure (H 71) vgl. BELL, *Soc.* 1928, 2776. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: ELGERSMA, *R.* 48, 772, 773. — Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 100° 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (B.). — $KC_6H_4O_5NS + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25° 5,95 g wasserfreies Salz (E., *R.* 48, 767). — $RbC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser losen bei 25° 5,80 g (E.). — $CsC_6H_4O_5NS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 5,46 g (E.).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Natriumäthylat-Lösung in Äther (BELL, *Soc.* 1928, 2776). — Tafeln. F: 91°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-l-menthylester $C_{16}H_{23}O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und l-Menthol in Pyridin (BELL, *Soc.* 1928, 2777). — Nadeln. F: 72°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-phenylester $C_{12}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BELL, *Soc.* 1928, 2777). — Nadeln (aus Eisessig). F: 114°. — Gibt bei der Einw. von eiskalter rauchender Salpetersäure 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenylester].

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-phenylester] $C_{12}H_8O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Krystalle (aus Eisessig). F: 133°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-phenylester] $C_{12}H_8O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). Entsteht ferner bei der Einw. von eiskalter rauchender Salpetersäure auf 4-Nitro-benzol-sulfonsaure-(1)-phenylester (B.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 156°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-tolylester $C_{13}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem l-Menthylester (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Krystalle (aus Eisessig). F: 106°. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-4-methyl-phenylester].

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-4-methyl-phenylester], 2-Nitro-4-[4-nitro-benzol-sulfonyloxy]-toluol $C_{13}H_{10}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersaure auf 4-Nitro-benzol-sulfonsaure-(1)-p-tolylester (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). Aus 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 2-Nitro-4-oxy-toluol in Pyridin (BELL). — Krystalle (aus Eisessig). F: 116°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-4-methyl-phenylester], 3-Nitro-4-[4-nitro-benzol-sulfonyloxy]-toluol $C_{13}H_{10}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-sulfonsaure-(1)-chlorid und 3-Nitro-4-oxy-toluol in Pyridin (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Krystalle (aus Eisessig). F: 136°.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 72; E I 21). *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsaure auf das Ammoniumsalz der 4-Nitro-benzol-sulfonsaure-(1) bei 100° (BELL, *Soc.* **1928**, 2776). — F: 80° (B.), 77° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1146).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 72; E I 21). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (DEMÉNY, *R.* **48**, 1147).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylamid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petrolather). F: 110° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1147). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Toluol und siedendem Wasser, schwerer in Petroläther, schwer in Schwefelkohlenstoff.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 103° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1148).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-propylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 84° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1148).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylamid $C_{10}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbliche Blattchen (aus Äther + Petroläther). F: 84° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1148).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-n-amylamid $C_{11}H_{16}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther + Schwefelkohlenstoff). F: 63° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1148). Sehr schwer löslich in Wasser.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-n-hexylamid $C_{12}H_{18}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 71° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1148).

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-n-heptylamid $C_{13}H_{20}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Blaßgelbe Krystalle (aus Äther + Schwefelkohlenstoff). F: 83° (DEMÉNY, *R.* **48**, 1149). Leicht löslich in Äther und in siedendem Schwefelkohlenstoff. Löst sich in 12%iger Kalilauge beim Erwärmen.

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS$, Formel I (H 72). Sehr hygroskopisch; schmilzt wasserfrei bei 114—115° (ELGERSMA, *R.* **48**, 758). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* **48**, 772, 773. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 4-Chlor-2-nitro-phenol (E., *R.* **48**, 766). Wird beim Kochen mit Anilin nicht verändert (E., *R.* **48**, 759). — Salze: ELGERSMA, *R.* **48**, 767. — $LiC_6H_3O_5NClS + H_2O$. — $NaC_6H_3O_5NClS$. — $KC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,87 g. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* **48**, 774, 775. — $RbC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,93 g. — $CsC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 6,98 g. — Anilinsalz s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ (H 72, Z. 22 v. o.). *B.* Durch Einw. von Chlor auf 4.4′-Dichlor-2.2′-dinitro-diphenyldisulfid in Eisessig (RIESS, *M.* **50**, 266) oder auf 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelanilid (Syst. Nr. 1932) in Chloroform (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **48**, 652). — Krystalle (aus Benzin). F: 75° (G.-F., R.; R.). — Bei der Einw. auf Hydrazobenzol in siedendem Äther entstehen 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1), Benzidin und Azobenzol (R., *M.* **50**, 267).

Amid $C_6H_5O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat (RIESS, *M.* **50**, 267). — Krystalle (aus Wasser). F: 164°.

5-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS$, Formel II (H 72). *B.* Durch Oxydation von 5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid mit rauchender Salpetersäure (ELGERSMA, *R.* **48**, 760). — Hygroskopische Krystalle. Enthält ca. 2 H_2O; hält über Phosphorpentoxyd im Vakuum ca. 1 H_2O zurück. Erstarrt bei 93°. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* **48**, 772, 773. — $KC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,59 g (E., *R.* **48**, 767). — $RbC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,07 g (E.). — $CsC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 2,25 g (E.).

I. (SO_3H, $\cdot NO_2$, Cl) II. (SO_3H, $\cdot NO_2$, Cl·) III. (SO_3H, $\cdot NO_2$, Cl) IV. (SO_3H, Cl·, $\cdot NO_2$)

4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS$, Formel III (H 72; E I 22). Darstellung durch Nitrierung von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) oder durch Sulfurierung von 2-Chlor-1-nitro-benzol: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 101, 103, 118. — Abspaltung von Chlorwasserstoff durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 82°: DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1129. Liefert beim Kochen mit Ammoniumsulfit-Lösung 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4), beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (FICHTER, BRÄNDLIN, HALLAUER, *Helv.* **3**, 418)[1]. Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel in Alkohol 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') (CASSELLA & Co., D.R.P. 403273; *C.* **1925** I, 1021; *Frdl.* **14**, 754).

2.6-Dichlor-phenylester $C_{12}H_6O_5NCl_3S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 2.6-Dichlor-phenol in warmer Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 433017; *C.* **1926** II, 2115; *Frdl.* **15**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak auf 120—130° unter Druck 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.6-dichlor-phenylester].

p-Tolylester $C_{13}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung unter Anwendung von p-Kresol (I. G. Farbenind., D.R.P. 433017; *C.* **1926** II, 2115; *Frdl.* **15**, 210). — Nadeln (aus Alkohol).

Chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ (H 72). *B.* Durch Behandlung von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Salpeterschwefelsäure (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125) oder mit Salpetersäure (D: 1,53) (LOUDON, *Soc.* **1936**, 221) bei 25—35°. Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf das Kaliumsalz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) bei 140—150° (POLLAK, Mitarb., *M.* **55** [1930], 371). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 59—60° (P., Mitarb.), 61—62° (L.).

6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS$, Formel IV (H 73). Darstellung durch Sulfurierung von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit rauchender Schwefelsäure bei 120—130°: KING, *Soc.* **119**, 2111; bei 110°: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 96. — F: 169° (Zers.) (ELGERSMA, *R.* **48**, 761). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: EL., *R.* **48**, 772. — Bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in heißer, stark saurer Lösung wird anscheinend auch ein Teil des Chlors entfernt (ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623). Herstellung künstlicher Gerbstoffe durch Kondensation mit dem aus Phenol und Chlorschwefel erhaltenen Harz (oder durch Kondensation und nachträgliche Reduktion): Höchster Farbw., D.R.P. 423081; *C.* **1926** I, 1723; *Frdl.* **15**, 1297. — $NH_4C_6H_3O_5NClS$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 4,72 g, 100 g Methanol 2,76 g, 100 g Alkohol 0,96 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). — $KC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 2,83 g (EL., *R.* **48**, 767). — $RbC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,32 g (EL., *R.* **48**, 767). — $CsC_6H_3O_5NClS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,51 g (EL., *R.* **48**, 767).

Phenylester $C_{12}H_8O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (E I 22) und Phenol in warmer Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 433017; *C.* **1926** II, 2115; *Frdl.* **15**, 210). — Prismen (aus Alkohol). F: 92—93° (LESSLIE, TURNER, *Soc.* **1932**, 2024). — Liefert beim Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak auf 120—130° unter Druck 5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-phenylester (I. G. Farbenind.).

β-Naphthylester $C_{16}H_{10}O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 433017; *C.* **1926** II, 2115; *Frdl.* **15**, 210). — Krystallines Pulver (aus Alkohol).

[1]) Vgl. a. Einw. von Na_2SO_3, H 72.

6 - Chlor - 3 - nitro - benzol - sulfonsäure -(1)- [4 - carboxy - phenylester], 4-[6-Chlor-3-nitro benzolsulfonyloxy]-benzoesäure $C_{13}H_8O_7NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P 433017; *C.* **1926** II, 2115; *Frdl.* 15, 210). — Krystallinisches Pulver. Löslich in Sodalösung.

2.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NCl_2S$, Formel V. *B.* Beim Kochen des Chlorids (s. u.) mit Kalilauge, neben 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Gebauer-Fülnegg, Neumann, *M.* **50**, 235). — $KC_6H_2O_5NCl_2S$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_2O_4NCl_3S = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit einem Gemisch aus Salpetersäure (D: 1,52) und rauchender Schwefelsäure (5% SO_3) auf dem Wasserbad (Gebauer-Fülnegg, Figdor, *M.* **48**, 637). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther oder Schwefelkohlenstoff). F: 65° (G.-F., F.), 59—60° (G.-F., Neumann, *M.* **50**, 235 Anm. 2). Leicht löslich in kaltem Aceton und Äther und in heißem Alkohol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (G.-F., N., *M.* **50**, 235).

2.5-Dichlor-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NCl_2S$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,6) oder mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,6) und Schwefelsäure (D: 1,84) (Crowell, Raiford, *Am. Soc.* **42**, 149). — Wurde nicht rein erhalten. Hygroskopische, gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 150° (unkorr.). Sehr schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), mit Zinkstaub und Natronlauge 2.5.2′.5′-Tetrachlor-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′). — $NH_4C_6H_2O_5NCl_2S$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $NaC_6H_2O_5NCl_2S + H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $KC_6H_2O_5NCl_2S + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $Ba(C_6H_2O_5NCl_2S)_2$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

V. (SO_3H; Cl; Cl; NO_2) VI. (SO_3H; Cl; Cl; NO_2) VII. (SO_3H; NO_2; Br) VIII. (SO_3H; NO_2; Br)

4 - Brom - 2 - nitro - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_4O_5NBrS$, Formel VII (H 74). Enthält nach 14-tägigem Trocknen über Phosphorpentoxyd noch 1 H_2O; das so getrocknete Präparat zeigt den Erstarrungspunkt 120° (Elgersma, *R.* **48**, 764). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* 48, 772. — Salze: E., *R.* 48, 767. — $NaC_6H_3O_5NBrS + H_2O$. — $KC_6H_3O_5NBrS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,68 g. — $RbC_6H_3O_5NBrS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 1,80 g. — $CsC_6H_3O_5NBrS$. 100 g Wasser lösen bei 25° 6,09 g.

4 - Brom - 3 - nitro - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_4O_5NBrS$, Formel VIII (H 74; E I 22). Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid-Lösung und Schwefelkohlenstoff unter Druck 2-Mercapto-benzthiazol-sulfonsäure-(5) (Syst. Nr. 4333) und wenig 4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Teppema, Sebrell, *Am. Soc.* **49**, 1754).

2.4 - Dinitro - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_4O_7N_2S$, Formel IX (H 78). Zur Darstellung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumsulfit vgl. H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 99. — Farblose Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser); F: 108° (Elgersma, *R.* 48, 757). Ist nicht hygroskopisch (E.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: E., *R.* 48, 772, 773. — $KC_6H_3O_7N_2S$. 100 g Wasser lösen bei 25° 4,70 g (E., *R.* 48, 767). — $RbC_6H_3O_7N_2S + 3^1/_2 H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25° 3,90 g wasserfreies Salz (E.). — $CsC_6H_3O_7N_2S + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25° 2,50 g wasserfreies Salz (E.).

3.5 - Dinitro - benzol - sulfonsäure - (1) $C_6H_4O_7N_2S$, Formel X (H 79). *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dinitro-benzol mit rauchender Schwefelsäure (18% SO_3) bei Gegenwart von Quecksilber auf 150—160° (Griffith, *Soc.* **125**, 1401). — Wird durch Barytwasser oder überschüssiges Kaliumcarbonat leicht verändert.

IX. (SO_3H; NO_2; NO_2) X. (SO_3H; O_2N; NO_2) XI. (SO_3H; Cl; O_2N; NO_2) XII. (SO_3H; O_2N; NO_2; X)

2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_7N_2ClS$, Formel XI (H 79). *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit rauchender Schwefelsäure bei 110° und Nitrieren der erhaltenen Lösung von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,4) (Karpuchin, *C.* **1929** I, 3091). — Liefert mit m-Phenylendiamin in Gegenwart von Ammoniumcarbonat bei 60° N.N′-Bis-[4.6-dinitro-2-sulfo-phenyl]-m-phenylendiamin (Syst. Nr. 1923).

4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_7N_2ClS$, Formel XII (X = Cl) (H 79). *B.* Durch Behandeln von Chlorbenzol mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, Zusatz von Kaliumnitrat zu der erhaltenen Lösung von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) und Erwärmen (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 93; LINDEMANN, WESSEL, *B.* **58**, 1223). — Krystalle (aus Wasser). F: 293° (L., W.). — Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak (H 80) entsteht neben 3.5-Dinitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) auch 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol (?) (HO., VAN H., *R.* **40**, 93).

4-Brom-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_7N_2BrS$, Formel XII (X = Br). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LINDEMANN, WESSEL, *B.* **58**, 1223). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°.

4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_3S = N_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (H 80). Das Phenylhydrazinsalz liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Natriumarsenit-Lösung Sulfanilsäure und Phenylhydrazin (GUTMANN, *B.* **57**, 1957).

Benzolthiosulfonsäure und ihre Derivate.

Benzolthiosulfonsäure $C_6H_6O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot SH$ (H 81). *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf die Natriumverbindung des Thiobenzanilids in Benzol, neben Dibenzoylsulfid-dianil (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 247; *C.* **1928** I, 1763). — ISHIKAWA erhielt beim Behandeln von freier Benzolthiosulfonsäure (?) mit alkoh. Jodlösung (vgl. H 81) hauptsächlich Dibenzolsulfonyltrisulfid und wenig Dibenzolsulfonylsulfid.

Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester, Diphenyldisulfoxyd[1]) $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_5$ (H **6**, 324; E I **6**, 148; vgl. H **11**, 82). *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Benzolsulfinsäure mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* **47**, 1355). Bei der Einw. von 1 Mol Phosphortrichlorid auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure in siedendem Äther oder auf das Eisen(II)-salz der Benzolsulfinsäure in Benzol (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* **56**, 215). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Thionylchlorid auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure in Äther (KN., R., *B.* **56**, 215) und beim Lösen von benzolsulfinsaurem Benzylidenanilin in Alkohol und Fällen mit Äther (KN., R., *B.* **56**, 216). Durch Einw. von Phenylschwefelchlorid (E II **6**, 295) auf das Silbersalz der Benzolsulfinsäure in absol. Äther unter Kühlung (LECHER, *B.* **58**, 413). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45° (KN., R.), 43.5—45° (L.), 42—44° (WH., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: GIBSON, GRAHAM, REID, *Soc.* **123**, 877. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid in Äther auf 150° Diphenyldisulfid (KN., R.). Bei der Einw. von Phenylmercaptan in Alkohol entstehen Benzolsulfinsäure und Diphenyldisulfid; bei der analogen Reaktion mit β-Naphthylmercaptan bilden sich Benzolsulfinsäure, Phenyl-β-naphthyl-disulfid und geringe Mengen Di-β-naphthyl-disulfid (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Benzolsulfinsäure, Methylphenylsulfid und Diphenyldisulfid, mit Phenylmagnesiumjodid in Äther Benzolsulfinsäure, Diphenylsulfid, Diphenyldisulfid und Diphenyl (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 231).

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS_2 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot SH$ (H 82). Das Kaliumsalz liefert mit 2-Nitro-phenylschwefelchlorid (E II **6**, 308) in Äther [4-Chlor-benzolsulfonyl]-[2-nitro-phenyl]-disulfid (S. 38) (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386).

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[4-chlor-phenylester], 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfoxyd[1]) $C_{12}H_8O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4Cl$ (H **6**, 330). Gibt beim Schütteln mit einem Gemisch aus gesättigter $NaHSO_3$-Lösung, Eisessig und etwas Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Petroläther 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) und 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 233). Liefert mit Phloroglucin in Natriumäthylat-Lösung 2.4.6-Tris-[4-chlor-phenylmercapto]-phloroglucin (E II **6**, 1161) (BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1727). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1), Methyl-[4-chlor-phenyl]-sulfid und 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid (M., SM., *Soc.* **127**, 231).

4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester] $C_{12}H_8O_4NClS_2 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid (E II **6**, 308) in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 229). — Prismen. F: 123°

[1]) Für die auf Grund der Abhandlungen von HINSBERG (*B.* **41** [1908], 2836, 4294) als Disulfoxyde R·SO·SO·R' angesehenen Verbindungen ist die bereits von OTTO (*B.* **15** [1882], 121) befürwortete unsymmetrische Formulierung als Thiosulfonsäureester R·SO_2·S·R' bzw. R'·SO_2·S·R bewiesen worden (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 176; MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 224; GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1821; BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1723; GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 851; vgl. a. GUTMANN, *B.* **47** [1914], 635; FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1197).

(M., SM.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von wäßr. Natronlauge blau (M., SM.). — Gibt bei der Reduktion mit $NaHSO_3$-Lösung und etwas Jodwasserstoffsäure in Eisessig in Gegenwart von Petroläther bei Zimmertemperatur 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid; beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und schwefliger Säure in Eisessig auf dem Wasserbad bilden sich 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (M., SM., *Soc.* **127**, 232, 233). Liefert beim Behandeln mit 2-Nitro-phenylmercaptan in Alkohol 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (M., SM., *Soc.* **127**, 232). Gibt mit Acetylaceton in Natriumäthylat-Lösung 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) und ms-[2-Nitro-phenylmercapto]-acetylaceton (E II **6**, 306) (BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1727).

[4-Chlor-benzolsulfonyl]-[2-nitro-phenyl]-disulfid $C_{12}H_8O_4NClS_3 = C_6H_4Cl\cdot SO_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-benzol-thiosulfonsäure-(1) und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid (E II **6**, 308) in trockenem Äther (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 130°; F: 147°. — Gibt mit Acetylaceton in siedender Natriumäthylat-Lösung 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1), ms-[2-Nitro-phenylmercapto]-acetylaceton (E II **6**, 306) und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid.

2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester], 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfoxyd $C_{12}H_6O_2Cl_4S_2$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyltrisulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 100° (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1387). Bei der Reduktion von 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) mit Jodwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure in viel Wasser auf dem Wasserbad (SM., GIBSON, *Soc.* **125**, 180). Bei der Einw. von überschüssigem 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid auf 2.5-Dichlor-thiophenol in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Benzol (GI., MILLER, SM., *Soc.* **127**, 1822). — Nadeln (aus Petroläther). F: 128° (SM., GI., *Soc.* **125**, 180). Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol (SM., GI.). — Gibt mit Phloroglucin in Natriumäthylat-Lösung 2.4.6-Tris-[2.5-dichlor-phenylmercapto]-phloroglucin (E II **6**, 1161) (BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1727).

2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dibrom-phenylester] $C_{12}H_6O_2Cl_2Br_2S_2$, Formel II. *B.* Durch Einw. von 2.5-Dibrom-phenylschwefelbromid (E II **6**, 303) auf das Silbersalz der 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 230). Aus dem Silbersalz des 2.5-Dibrom-thiophenols und 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid in Äther oder Benzol (GIBSON, M., SM., *Soc.* **127**, 1823). — Prismen (aus Alkohol). F: 125° (M., SM.).

I. Cl, Cl; $\cdot SO_2\cdot S\cdot$; Cl, Cl II. Cl, Br; $\cdot SO_2\cdot S\cdot$; Cl, Br III. Br, Cl; $\cdot SO_2\cdot S\cdot$; Br, Cl

2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenylester] $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = C_6H_3Cl_2\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) und 2-Nitrophenylschwefelchlorid in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 229). — F: 142°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von wäßr. Natronlauge blau. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in sodaalkalischer Lösung 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1), 2-Nitro-thiophenol und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (M., SM., *Soc.* **127**, 233). Liefert mit Acetylaceton in Natriumäthylat-Lösung 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) und ms-[2-Nitro-phenylmercapto]-acetylaceton (BROOKER, SM., *Soc.* **1926**, 1727). Gibt bei der Umsetzung mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung und Hydrolyse des erhaltenen Estergemisches 2.5-Dichlor-benzol-sulfinsäure-(1) und S-[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure (BR., SM., *Soc.* **1926**, 1726).

2.5-Dichlor-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-p-tolylester $C_{13}H_{10}O_2Cl_2S_2 = C_6H_3Cl_2\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-jodid und dem Silbersalz des Thio-p-kresols in Äther oder Benzol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1824). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°.

2.5-Dibrom-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] $C_{12}H_6O_2Cl_2Br_2S_2$, Formel III. *B.* Aus 2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid und dem Silbersalz der 2.5-Dibrom-benzol-sulfinsäure-(1) in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

2-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2.5-dichlor-phenylester] $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid und dem Silbersalz der 2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Die alkoh. Lösung gibt mit Natronlauge keine Blaufärbung. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in sodaalkalischer Lösung 2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (M., SM., *Soc.* **127**, 233).

3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[3-nitro-phenylester], 3.3′-Dinitro-diphenyl-disulfoxyd $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 6, 339; vgl. H 11, 83). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — Gibt bei der Einw. von 2.5-Dichlor-phenylmercaptan in Alkohol 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und 2.5-Dichlor-3′-nitro-diphenyldisulfid (E II 6, 309) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181).

3-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-p-tolylester $C_{13}H_{11}O_4NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* Bei der Einw. von p-Tolylmercaptan auf überschüssiges 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Benzol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1822). — Nadeln. F: 109°. — Liefert mit 2.5-Dichlor-thiophenol in warmem Alkohol 3-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und 2′.5′-Dichlor-4-methyl-diphenyldisulfid. [JACOBSHAGEN]

2. Sulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. *Toluol-sulfonsäure-(2), o-Toluolsulfonsäure* $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (H 83; E I 22). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Blei(IV)-oxyd- oder Platin-Anoden neben geringen Mengen anderer Produkte Mesaconsäure und eine Brenzcatechin-carbonsäure-sulfonsäure(?) $C_7H_6O_7S$, die mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung gibt (FICHTER, LÖWE, *Helv.* **5**, 64; F., STOCKER, *Helv.* **7**, 1076). Einw. von Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung: WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* **48**, 789.

o-Toluolsulfofluorid $C_7H_7O_2FS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2F$. *B.* Neben p-Toluolsulfofluorid beim Behandeln von Toluol mit der 4-fachen Gewichtsmenge Fluorsulfonsäure bei 20—23° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 21). Bei Einw. von Kupferpulver auf diazotiertes 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-fluorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **117**, 37). — Öl. Kp_{13}: 99,8° bis 100,8°; $Kp_{56,5}$: 133,9°; Kp_{83}: 146,2°. — Bleibt beim Kochen mit Wasser oder sehr verd. Schwefelsäure unverändert; wird beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure oder mit 2,5%iger Sodalösung allmählich verseift (ST., *J. pr.* [2] **117**, 24). Gibt bei Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-fluorid (S. 41) (ST., *J. pr.* [2] **117**, 36).

o-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ (H 86; E I 23). *B.* Neben p-Toluolsulfochlorid beim Eintragen von Toluol in eine gekühlte Lösung von Natriumchlorid in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) (Chem. Fabr. WEILER-TERMEER, D.R.P. 385049; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 386). — Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 246. — F: 10,17° (HARDING, *Soc.* **119**, 261). Kp_{21}: 126° (H.); Kp_{33}: 151° (korr.); Kp_{36}: 154° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 878). D_4^{20}: 1,3383 (H.). $n_\alpha^{17,2}$: 1,5528; $n_{He}^{17,2}$: 1,5575; n_D^{20}: 1,5565; $n_\beta^{17,2}$: 1,5713; $n_\gamma^{17,2}$: 1,5937 (H.). Schmelzdiagramm des binären Systems mit p-Toluolsulfochlorid (Eutektikum bei 1,6° und 82,5% o-Toluolsulfochlorid): H. — Liefert bei der Chlorierung in Gegenwart von 1% Antimontrichlorid bei 75—90° 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (S. 40) und andere Produkte (D.), in Gegenwart von 5% Antimontrichlorid 4.6(?)-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (S. 41) (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30** [1921], 237).

o-Toluolsulfonamid $C_7H_9O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 86; E I 23). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 246. — Trennung von p-Toluolsulfonamid: Durch fraktionierte Fällung aus alkal. Lösung mit Säure (vgl. H 86) (HARDING, *Soc.* **119**, 260; vgl. FAHLBERG, LIST & Co., D.R.P. 373848; *C.* **1925** I, 1807; *Frdl.* **14**, 387; MCKIE, *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 92 T), durch partielle Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung bei 40° (DOBRJANSKI, Ж. **52**, 140; vgl. MCKIE) oder durch Extraktion mit 50%igem wäßrigem Alkohol oder mit Sodalösung (MCKIE). — Röntgenographische Untersuchung: BURGENI, HALLA, KRATKY, *Z. Kr.* **71**, 267. Schmelzdiagramm des binären Systems mit p-Toluolsulfonamid (Eutektikum bei 108° und 42,5% o-Toluolsulfonamid): D., Ж. **52**, 141, 144; *C.* **1923** III, 1559; *Chem. Abstr.* **17**, 1367. Unterkühlungserscheinungen bei Schmelzen von o- und p-Toluolsulfonamid-Gemischen: D. — Zur Überführung in Saccharin durch elektrolytische Oxydation von Alkalisalzen (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 85491; H 87) vgl. FICHTER, LÖWE, *Helv.* **5**, 61. Bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure bei ca. 60° erhält man sehr wenig Saccharin, Brenzcatechin, Ammoniak und andere Produkte; viel Saccharin entsteht bei der Elektrolyse in Sodalösung oder in ammoniakalischer Lösung (F., L.). o-Toluolsulfonamid läßt sich auch durch Chromschwefelsäure zu Saccharin oxydieren, zweckmäßig unter Zusatz von Eisen-, Chrom- oder Mangansalzen (Usines du Rhône, D.R.P. 339920, 347140; *C.* **1921** IV, 1237; **1922** II, 1137; *Frdl.* **13**, 1047, 1048). Geschwindigkeit der Oxydation zu Saccharin durch Chromschwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen: SAJKOW, SSOKOLOW, *Z. chim. Promyšl.* **8**, 1304; *C.* **1927** I, 2647; *Chem. Abstr.* **22**, 2933. Die Ausbeute an Saccharin bei der Oxydation mit Permanganat ist in schwach alkalischer Lösung größer als in neutraler Lösung (vgl. H 87) (PAMFILOW, *Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.* **4**, 167; *C.* **1922** III,

353); neben Saccharin entsteht bei der Oxydation in verdünnter alkalischer Lösung wenig Saccharin-[o-toluolsulfonylimid] (KLAGES, *J. pr.* [2] **116**, 168). Wird durch siedende Mineralsäuren oder Natronlauge nur sehr langsam verseift; völlige Hydrolyse erfolgt beim Aufbewahren mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure, anfangs in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (HARDING, *Soc.* **119**, 261). — Nachweis als N-o-Toluolsulfonyl-phthalimid (F: 182°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 3652.

o-Toluolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-o-toluolsulfonamid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHCl$ (H 87). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von o-Toluolsulfonamid mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 75—80° (KOETSCHET, KOETSCHET, *Helv.* **12**, 684) oder mit Chlorkalk in Sodalösung auf 60° bis 70° (I. G. Farbenind., D.R.P. 514802; *C.* **1931** I, 1011; *Frdl.* **16**, 380). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure und nachfolgenden Einleiten von Wasserdampf das Bisdioxyd des 3-[α.β-Benzisothiazolinyl-(2)]-α.β-benzisothiazolins (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4340), Saccharin (Syst. Nr. 4277) und mitunter Saccharin-[o-toluolsulfonylimid] (Syst. Nr. 4277) (K., K.). Bei der Einw. von ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung entsteht ein schwer lösliches Kupferamminsalz (FAHLBERG, LIST & Co., D.R.P. 494506; *C.* **1930** II, 307; *Frdl.* **16**, 377).

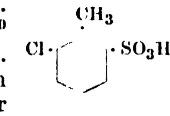
o-Toluolsulfonsäure-jodamid, N-Jod-o-toluolsulfonamid $C_7H_8O_2NIS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHI$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von Jod auf o-Toluolsulfonamid in starker Lauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 851). — Natriumsalz $NaC_7H_7O_2NIS + 2(?)H_2O$. Nicht rein erhalten. Ziemlich leicht löslich in Wasser (R., *Soc.* **123**, 852). — Kaliumsalz $KC_7H_7O_2NIS + H_2O$. Blaßgelbe Krystalle, die bei 75° oder beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd wasserfrei werden. Explodiert beim Erhitzen (R., *Soc.* **123**, 851). 100 g Wasser lösen bei 10° 4,8 g (R., *Soc.* **123**, 852). Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **123**, 851). Reaktion mit Phenol und mit Salicylsäure: R., *Soc.* **123**, 2709.

5-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 115 als 3-Chlor-toluol-sulfonsäure-(x) beschriebenen Verbindung zu (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30** [1921], 236). — *B.* Durch Verbacken von m-Toluidin-sulfat und Ersatz der NH_2-Gruppe durch Cl (I. G. Farbenind., E. P. 287858; *C.* **1929** II, 352).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. Diese Konstitution kommt der H 115 als 3-Chlor-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid beschriebenen Verbindung zu (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30** [1921], 236). — *B.* Aus 3-Chlor-toluol beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei 40° bis 50° (I. G. Farbenind., D.R.P. 555140; *C.* **1929** II, 352; *Frdl.* **18**, 487) oder bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Chlorsulfonsäure und mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (G., *Versl. Akad. Amsterdam* **30**, 236; *C.* **1922** I, 1229). — Krystalle (aus Benzin). F: 54° (I. G. Farbenind.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink in schwefelsaurer Lösung bei 90° 5-Chlor-2-mercapto-toluol (I. G. Farbenind.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° entsteht 2.5-Dichlor-toluol (G.).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der H 115 als 3-Chlor-toluol-sulfonsäure-(x)-amid beschriebenen Verbindung zu (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30**, 237). — *B.* Aus dem Chlorid (G., *Versl. Akad. Amsterdam* **30**, 237; *C.* **1922** I, 1230). — Perlmutterglänzende Tafeln. F: 177—180° (QUILICO, *G.* **56**, 626), 180° (G.). — Gibt beim Erwärmen mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Kohlendioxyd 5-Chlor-saccharin (G.).

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse des Chlorids (DAVIES, *Soc.* **119**, 879). — Blättchen. F: ca. 72° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_3ClS + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — Bariumsalz $Ba(C_7H_6O_3ClS)_2 + H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.



Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in o-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von 1% Antimontrichlorid bei 75° bis 90° (DAVIES, *Soc.* **119**, 878). — Prismen oder Tafeln (aus Petroläther). F: 72° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Petroläther. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 230° nur sehr langsam oxydiert. Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure und Einleiten von Dampf bei 150° 2-Chlor-toluol (nachgewiesen als 2-Chlor-benzoesäure). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° 6-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid neben weniger 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid.

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. Schuppen von schwach bitterem Geschmack (aus Wasser). F: 180° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 879). Mäßig löslich in heißem Wasser. — Wird durch Permanganat in bicarbonat-alkalischer Lösung bei 96—97° zu 4-Chlor-saccharin oxydiert.

4.6(?) - Dichlor - toluol - sulfonsäure - (2) - chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Chlorieren von o-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von 5% Antimontrichlorid (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30** [1921], 237).

4.6(?) - Dichlor - toluol - sulfonsäure -(2) - amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (GERVER, *Versl. Akad. Amsterdam* **30** [1921], 237). — F: 175°.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (H 90; E I 23). *B.* Neben 6-Nitro-p-cymol-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen von p-Cymol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 40—60° (HINTIKKA, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **10** [1917], Nr. 14, S. 2; *C.* **1921** I, 357) oder mit Salpeterschwefelsaure oder Nitraten (Wäriteollisuus Osakeyhtiö, D.R.P. 327051; *C.* **1921** II, 125; *Frdl.* **13**, 227). — Verwendung der Arylaminsalze zur Abtrennung und Bestimmung von 2-Nitro-toluol-sulfonsaure-(4): KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597. — Salze mit Anilin, 2- und 4-Chlor-anilin, o-, m- und p-Toluidin, m-Xylidin, α- und β-Naphthylamin, Benzidin, o-Tolidin und Dianisidin s. bei den betreffenden Aminen.

CH_3; SO_3H; NO_2

Fluorid $C_7H_6O_4NFS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von o-Toluolsulfofluorid mit Salpeterschwefelsäure in der Kalte (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 36). — Prismen (aus Petroläther). F: 57—58°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und heißem Petroläther. — Wird durch Zinn und konz. Salzsäure bei 36—40° zu 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-fluorid reduziert. Gibt mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid.

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$ (H 92). *B.* Durch schwaches Erwärmen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-fluorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 36). — F: 45—45,5°.

β - [5 - Nitro - 2 - methyl - benzolsulfonylamino] - n - valeriansäure $C_{12}H_{16}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsaure-(2)-chlorid und β-Amino-n-valeriansäure in Natronlauge (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 37). — Prismen (aus Wasser). F: 185—188°. 100 g Wasser losen bei 25° 0,0146 g.

γ-[5-Nitro-2-methyl-benzolsulfonylamino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 41). — Nadeln (aus Wasser). F: 161°.

6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids mit Salzsäure im Rohr (DAVIES, *Soc.* **119**, 884). — Sehr zerfließliche Prismen. — Natriumsalz $NaC_7H_5O_5NClS + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 140—150° unter Bildung geringer Mengen farbloser Nadeln, die bei 270—280° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_5NClS)_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei ca. 140°.

CH_3; Cl; SO_3H; NO_2

Chlorid $C_7H_5O_4NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben viel 6-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid beim Behandeln von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° (DAVIES, *Soc.* **119**, 881). — Nadeln (aus Petrolather). F: 60° (korr.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Äther und Chloroform, löslich in kaltem Petrolather. — Spaltet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140—150° die Sulfogruppe nicht ab. Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 6-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol.

Amid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 181° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 884). Löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Wasser.

5 - Chlor -4- nitro - toluol - sulfonsäure -(2)- phenylester $C_{13}H_{10}O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumphenolat-Losung auf (nicht näher beschriebenes) 5-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsaure-(2)-chlorid bei 70—90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 433017; *C.* **1926** II, 2116; *Frdl.* **15**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). — Liefert bei der Umsetzung mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak 4-Nitro-5-amino-toluol-sulfonsäure-(2)-phenylester.

CH_3; $SO_3 \cdot C_6H_5$; Cl; NO_2

6-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser im Rohr (DAVIES, *Soc.* **119**, 886). — Schwach hygroskopische Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser. — Natriumsalz $NaC_7H_5O_5NClS$. Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_5NClS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

CH_3; Cl; SO_3H; NO_2

Chlorid $C_7H_5O_4NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* In überwiegender Menge neben 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid beim Behandeln von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° (DAVIES, *Soc.* **119**, 881). — Prismen oder Blättchen (aus Petroläther). F: 63—64° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Äther und Chloroform,

löslich in kaltem Petroläther. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge unter Abscheidung eines braunen Pulvers eine dunkelrote Lösung, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Haut dunkelgelb färbt.

Amid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 161° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 886). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt bei kurzem Kochen mit Ammoniak eine rote Färbung.

Hydrazid $C_7H_8O_4N_3ClS = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (S. 41) in Benzol und Hydrazinhydrat in Alkohol in der Kälte (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1054). — Nadeln. F: 127°.

3.5-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumsulfit-Lösung auf 2.3.5-Trinitro-toluol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2402). — Natriumsalz $NaC_7H_5O_7N_2S$. Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

CH_3 · SO_3H · NO_2 · O_2N

2. *Toluol-sulfonsäure-(3), m-Toluolsulfonsäure* $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Entaminieren von 2-Chlor-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (I. G. Farbenind., D. R. P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

CH_3 · Cl · SO_3H

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. F: 33° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 183° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel (H 95). *B.* Durch Entaminieren von 6-Chlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (I. G. Farbenind., D. R. P. 498049; *Frdl.* **16**, 383). — Einw. von Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure: WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* **48**, 789.

CH_3 · Cl · SO_3H

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$ (H 95; E I 23). *B.* Durch Erwärmen der Säure oder ihres Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (DAVIES, *Soc.* **121**, 787; SCHULTZ, LUCAS, *Am. Soc.* **49**, 301). — F: 64—66° (D.), 65° (SCH., L.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 28—35° 6-Chlor-5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid (D.; vgl. SCH., L.).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 95). F: 130° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) oder 6-Chlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(3) beim Ersatz der Aminogruppe durch Chlor nach SANDMEYER (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

CH_3 · Cl · Cl · SO_3H

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_2Cl$. F: 57° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 382), 60° (I. G. Farbenind., *C.* **1929** II, 352).

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 210° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 383).

ω.ω-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid, Benzylidenchlorid-sulfochlorid-(3) $C_7H_5O_2Cl_3S = CHCl_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ (E I 24). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei 0° 3-Mercapto-toluol (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3053).

4-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3IS$, s. nebenstehende Formel (H 97). *B.* Beim Behandeln von diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — Kaliumsalz $KC_7H_6O_3IS + H_2O$.

CH_3 · SO_3H · I

Chlorid $C_7H_6O_2ClIS = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Eisessig). F: 68° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

Amid $C_7H_8O_2NIS = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 161—162° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

6-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_3IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — $Ba(C_7H_6O_3IS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

CH_3 · I · SO_3H

Chlorid $C_7H_6O_2ClIS = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot SO_2Cl$. F: 61—62° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

Amid $C_7H_8O_2NIS = CH_3\cdot C_6H_3I\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 135° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der 4-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) beim Diazotieren und Behandeln mit Kupferpulver und Ameisensäure in der Wärme (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3221). — Kaliumsalz $KC_7H_6O_5NS$. Blaßgelbes Krystallpulver. Leicht löslich. — Bariumsalz. Sirup. Sehr leicht löslich.

CH_3 · SO_3H · NO_2

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der Säure (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3222). — Bräunliches Öl.

N-[4-Nitro-3-methyl-benzolsulfonyl]-d-asparagin $C_{11}H_{13}O_7N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit d-Asparagin in n-Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 1039). — $[M]_D^{20}$: $+85,2^0$.

N-[4-Nitro-3-methyl-benzolsulfonyl]-l-asparagin $C_{11}H_{13}O_7N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 929). — Nadeln. F: 174° (Zers.). $[M]_D^{20}$: $-85,6^0$.

N-[4-Nitro-3-methyl-benzolsulfonyl]-dl-asparagin $C_{11}H_{13}O_7N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus den optischen Antipoden (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 1039). — Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.).

6-Chlor-5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Chlorid durch Kochen mit 90%igem Alkohol (DAVIES, *Soc.* **121**, 789; SCHULTZ, LUCAS, *Am. Soc.* **49**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). — Ammoniumsalz. Blättchen oder Nadeln (D., *Soc.* **121**, 789; DAVIES, DAVIES, *Soc.* **123**, 2978). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,935 Tle., bei 20,1° 1,77 Tle., bei 30° 2,58 Tle. (D., D.). — Lithiumsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser (D.). — Natriumsalz $NaC_7H_5O_5NClS$. Schuppen (aus Wasser) (D.). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 10,4 Tle., bei 16,5° 13,3 Tle., bei 20,1° 15,05 Tle., bei 30° 20 Tle. (D., D.). — Kaliumsalz $KC_7H_5O_5NClS$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,235 Tle., bei 20,1° 0,405 Tle., bei 30° 0,57 Tle. (D., D.). Verwendung zur Kaliumbestimmung: D.; D., D. — Rubidiumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (D.). — Caesiumsalz. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (D.). — Magnesiumsalz $Mg(C_7H_5O_5NClS)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (D.; D., D.). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D.).

CH_3 · Cl · O_2N · SO_3H

Chlorid $C_7H_5O_4NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Nitrierung von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 28—35° (DAVIES, *Soc.* **121**, 788; vgl. SCHULTZ, LUCAS, *Am. Soc.* **49**, 301). — Prismen (aus Petroläther). F: 49—50° (D.). Löslich in siedendem Petroläther (D.). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge 3-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5) (D.).

Amid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Chlorids mit verd. Ammoniak (DAVIES, *Soc.* **121**, 789). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Wasser.

2.4-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von konz. Natriumsulfit-Lösung auf 2.3.4-Trinitro-toluol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2402; GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1982). — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Permanganat bei 98° in Sodalösung 2.4-Dinitro-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (G., R.). Wird durch Eisenpulver in siedender verdünnter Salzsäure zu 2.4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) reduziert (G., R.). Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abscheidung von grünglänzenden Krystallen eine intensiv permanganatartige Färbung (G., R.). — $NaC_7H_5O_7N_2S$ (B., H., K.). Rötliches Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Verpufft beim Erhitzen. — $NaC_7H_5O_7N_2S + 2,5 H_2O$ (G., R.). Bernsteingelbe Krystalle (aus Natriumchlorid-Lösung).

CH_3 · NO_2 · SO_3H · NO_2

4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von konz. Natriumsulfit-Lösung auf 2.4.5-Trinitro-toluol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2402; MURAOUR, *Bl.* [4] **35**, 370). — Gibt beim Kochen mit Ammoniak 4.6-Dinitro-3-amino-toluol (M.). — $NaC_7H_5O_7N_2S$. Nadeln (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen (B., H., K.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (B., H., K.)

CH_3 · O_2N · SO_3H · NO_2

3. ***Toluol-sulfonsäure-(4), p-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 97; E I 24). *B.* Zur Bildung aus Toluol durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (H 97, 98) vgl. MEYER, *A.* **433**, 331; Vanadinsäure und Quecksilbersulfat wirken reaktionsbeschleunigend (MEYER, *A.* **433**, 334). Durch 1-stdg. Erhitzen von Toluol mit konz. Schwefelsäure auf dem

Wasserbad in Gegenwart von Jod erhält man ausschließlich p-Toluolsulfonsäure in 90—95%iger Ausbeute (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Bei längerem Kochen von Toluol mit $NaH_3(SO_4)_2$ (GEBLER, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 984; *C.* **1927** I, 278; *Chem. Abstr.* **21**, 1450). Beim Erhitzen von 4-Brom-toluol mit Natriumsulfit-Lösung bei Gegenwart von etwas Kupfersulfat im Rohr auf 180—200° (ROSENMUND, *B.* **54**, 439). Beim Erwärmen von Methylcyclohexan mit 96%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MEYER, *A.* **433**, 350). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser oder Alkohol) (vgl. H 98) (SLOTTA, FRANKE, *B.* **63** [1930], 680, 684; vgl. dagegen VAN DUIN, *R.* **40**, 730; JANTSCH, MECKENSTOCK, *M.* **52**, 171). F: 106° (SL., FR.; BIRCH, NORRIS, *Soc.* **1926**, 2549). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei ca. 56° ab und erstarrt zu schwach violetten, sehr hygroskopischen Krystallen vom Schmelzpunkt 38° (SL., FR.; vgl. a. KRAFFT, WILKE, *B.* **33** [1900], 3208; vgl. dazu die abweichenden Angaben von MEYER, *A.* **433**, 332). $Kp_{0,1}$: 185—187° (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* **63** [1930], 2839 Anm.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 843,2 kcal/Mol (PÄSSLER in *Landolt-Börnst.* E II, 1651). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig p-Toluolsulfonsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Katalytische Wirkung auf die Acetylierung von Diphenylamin mit überschüssigem Acetanhydrid: VAN THIEL, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 238; *C.* **1923** I, 881. — Liefert bei längerem Stehenlassen mit überschüssigem Brom in Wasser 2.4.5-Tribrom-toluol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 312). Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure 2-Hydroxymercuri-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 790). Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure in Alkohol mit Acetylderivaten findet Umesterung unter Bildung von Essigester statt; auf Grund dieser Reaktion lassen sich Acetylgruppen quantitativ bestimmen (FREUDENBERG, *A.* **433**, 231; FR., WEBER, *Z. ang. Ch.* **38**, 280; PREGL, SOLTYS, *Mikroch.* **7**, 7; *C.* **1929** I, 2561; vgl. a. F. PREGL, H. ROTH, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl. [Wien 1947], S. 239, 243).

Ammoniumsalz $NH_4C_7H_7O_3S$ (H 99). Prismen. F: 325—330° (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 726). — Salz des Hydrazins $N_2H_4+C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + etwas Essigsäure). Sintert bei 110—111° (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 129). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Natriumsalz $NaC_7H_7O_3S$ (vgl. H 99). Blättchen. Schwer löslich in absol. Alkohol (STEINKOPF, BUCHHEIM, *B.* **54**, 2965). Löslichkeit von Benzoesäure und Phthalsäure in wäßr. Lösungen von p-toluolsulfonsaurem Natrium: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 103, 106; FR., KRÜGER, *Bio. Z.* **205**, 190. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: FR., SL., *Ph. Ch.* **129**, 317. Koagulation von FeO(OH)-Sol durch Natrium-p-toluolsulfonat und Kataphorese von FeO(OH) in wäßr. Lösungen von Natrium-p-toluolsulfonat: FR., SL., *Ph. Ch.* **129**, 314. — Berylliumsalz $Be(C_7H_7O_3S)_2+4H_2O$. Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 39,2 Tle. wasserfreies Salz (SIDGWICK, LEWIS, *Soc.* **1926**, 1290). — Chrom(III)-salze: $Cr(C_7H_7O_3S)_3+4H_2O$. Grün. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser mit grüner Farbe; die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren violett (JANTSCH, MECKENSTOCK, *M.* **52**, 173). — $Cr(C_7H_7O_3S)_3+9H_2O$. Das Hydrat ist bei 10 mm Druck bis 61° beständig. Die Lösungen sind blauviolett. Wird beim Erhitzen grün (J., M., *M.* **52**, 170, 184). — $Cr(C_7H_7O_3S)_3+16H_2O$. Blauviolette Blättchen. Das Hydrat ist zwischen —0,5° und +12° beständig. Löslich in Wasser mit blauer Farbe (J., M., *M.* **52**, 173, 179). — Weitere Hydrate und Überführungsversuche mit verschiedenen Hydraten: J., M. — $[Cr(H_2N\cdot CO\cdot NH_2)_6][C_7H_7O_3S]_3+2,7H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 157). — Salz des Acetamidins $C_2H_6N_2+C_7H_8O_3S$. *B.* Neben dem Salz des N-β-Phenäthyl-acetamidins (Syst. Nr. 1704) aus Benzylacetonoxim-p-toluolsulfonat bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* **467**, 58, 71). Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 193°. Schwer löslich in Aceton. — Salz des l(+)-Alanin-amids $C_3H_8ON_2+C_7H_8O_3S$. *B.* Aus l(+)-Alaninamid und p-Toluolsulfonsäure (FREUDENBERG, HUBER, *B.* **58**, 150). Entsteht in optisch nicht ganz reiner Form neben p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-amid (S. 52) beim Sättigen von p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester (S. 52) in Alkohol mit Ammoniak bei —10° und Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei 18° (FR., H.). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 162°. $[\alpha]_{578}^{17}$: +5,1° (Wasser; p = 17). — Salz des dl-Alanin-amids $C_3H_8ON_2+C_7H_8O_3S$. *B.* Aus dl-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-äthylester (S. 53) analog dem vorangehenden Salz (FR., H.). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 213—214°. — Salz des β-Phenyl-propionamidins $C_9H_{12}N_2+C_7H_8O_3S$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure mit salzsaurem β-Phenyl-propionamidin auf 120° (NEBER, UBER, *A.* **467**, 72). F: 160°.

Funktionelle Derivate der p-Toluolsulfonsäure.

p-Toluolsulfonsäure-methylester, Methyl-p-toluolsulfonat $C_8H_{10}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot CH_3$ (H 99). *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Methylalkohol (vgl. H 99) in Gegenwart von Natronlauge (ISMAILSKI, RASORENOW, Ж. **52**, 364; *C.* **1923** III, 748; BLANCHARD, *Bl.* [4] **41**, 828; GIBSON, *Soc.* **127**, 48 Anm.; ROOS, GILMAN, BEABER, *Org. Synth.* **9**, 29; Coll. Vol. I, 2. Aufl. [1941], 146) oder Pyridin (SLOTTA, LORENZ, *B.* **58**, 1322). — F: 28—29° (I., RA.; BL.). Kp_9: 146—147° (GIB.); Kp_{13}: 168—170° (BL.); Kp: 292° (unkorr.) (FÖLDI, *B.* **60**, 658). — Gibt

beim Kochen mit Natriumnitrit Nitromethan (RODIONOW, *Bl.* [4] 39, 324). Beim Erwärmen mit Ammoniak in 5%iger absolut-alkoholischer Lösung entsteht Methylamin (Ro., *Bl.* [4] 45, 116). Liefert beim Kochen mit Malonester und wenig Natrium in absol. Alkohol Methylmalonsäure-diäthylester (PEACOCK, THA, *Soc.* 1928, 2304). Liefert beim Erhitzen mit α-Naphthylamin auf 155—160° vorwiegend Dimethyl-α-naphthyl-amin neben anderen Produkten (Ro., WWEDENSKI, *Bl.* [4] 45, 121); reagiert analog mit β-Naphthylamin (Ro., WWE., *Ž. chim. Promyšl.* 7 [1930], 11; *C.* 1930 II, 562). — Salz des Tri-n-amylamins $C_{15}H_{33}N + C_8H_{10}O_3S$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-methylester mit Tri-n-amylamin in Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* 51, 3640). Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 76—80°.

p-Toluolsulfonsäure-äthylester, Äthyl-p-toluolsulfonat $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ (H 99; E I 24). *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Alkohol (vgl. H 99) in Gegenwart von Natronlauge (ISMAILSKI, RASORENOW, Ж. 52, 365; *C.* 1923 III, 748; GIBSON, *Soc.* 127, 48 Anm.) oder Pyridin (SLOTTA, LORENZ, *B.* 58, 1322). — Technische Darstellung: MCLANG, *Chem. Trade J.* 83, 143; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 279. — Krystalle (aus Essigester). F: 33—34° (korr.) (FREIMAN, SUGDEN, *Soc.* 1928, 267), 34° (FINZI, *Ann. Chim. applic.* 15, 45; *C.* 1925 I, 2491), 34—35° (PHILLIPS, *Soc.* 127, 2579). Kp_9: 165—166° (GIBSON). Flammpunkt: 178° (H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 395). D_4^{40}: 1,166; $D_4^{56,5}$: 1,157; D_4^{69}: 1,145; D_4^{88}: 1,130 (FR., S.). Oberflächenspannung von 40° (40,62 dyn/cm) bis 83° (36,14 dyn/cm): FR., S. Parachor: FR., S.; vgl. MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2121. — Reagiert mit Alkyl- und Aryl-mercaptanen in alkal. Lösung unter Bildung von Äthyl-alkyl (bzw. aryl)-sulfiden (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 1450). Liefert mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther Äthyl-p-tolylsulfid) GIL., SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 859). Wird von Äthylmagnesiumbromid in Äther zu p-toluolsulfonsaurem Magnesium verseift (WEDEKIND, SCHENK, *B.* 54, 1612). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumjodid in siedendem Äther entstehen Äthylbenzol und Äthyljodid (GIL., HECK, *Am. Soc.* 50, 2228).

p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_{11}O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfochlorid mit Äthylenchlorhydrin (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 121, 644; vgl. GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 45, 841). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{21}: 210° (CL., P.). Fast unlöslich in Wasser (CL., P.). — Beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht Dibenzyl (CL., WALTON, *Soc.* 1928, 728). Liefert beim Erhitzen mit Phenol in Natronlauge auf dem Wasserbad [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther und wenig Äthylenglykol-diphenyläther (E II 6, 150) (CL., P.). Beim Kochen mit Thiophenol in Natronlauge erhält man Dithioäthylen-glykol-diphenyläther (E II 6, 291) (G., B., *Am. Soc.* 47, 1451). Gibt mit Magnesiumbromid-benzoat wenig Benzoesäure-[β-chlor-äthylester] (G., B., *Am. Soc.* 45, 842). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Soda in Xylol auf dem Wasserbad N.N'-Diphenyl-äthylendiamin und N.N'-Diphenyl-piperazin (CL., P.). Mit Methylanilin und Soda bei 105° entsteht neben wenig Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin vorwiegend N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (CL., P.). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther [β-Chlor-äthyl]-benzol; reagiert analog mit weiteren Arylmagnesiumhalogeniden (G., B., *Am. Soc.* 45, 842; BERT, *C. r.* 186, 375).

p-Toluolsulfonsäure-propylester $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Propylalkohol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd in Äther unterhalb 4° (HAHN, WALTER, *B.* 54, 1541; GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 47, 521) oder bei Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur (SLOTTA, LORENZ, *B.* 58, 1322, 1323). — Dickflüssiges Öl, das bei —20° noch nicht erstarrt und nach der Destillation im „Kathodenvakuum" bei 138° farblos erhalten wird (H., W.). Kp_3: 154—156° (G., B.); Kp_9: ca. 189° (SL., L.). Konnte von GILMAN, BEABER (*Am. Soc.* 47, 522 Anm.) unter 3 mm Druck auf 165—168° erhitzt werden, ohne daß Zersetzung beobachtet wurde; vgl. dagegen HAHN, WALTER. D_4^{20}: 1,144; n_D^{20}: 1,4998 (G., B.). — Gibt mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Natriumcarbonat bei ca. 125° Propylisocyanat (SL., L.).

p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{10}H_{13}O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Trimethylenchlorhydrin durch Zutropfenlassen von 5n-Natronlauge bei 8—15° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* 45, 841; ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* 50, 1493). — Kp_5: 188—192° (R., M.); Kp_{17}: 216—217° (G., B.). D_4^{20}: 1,2674 (G., B.); D_{25}^{25}: 1,2396 (R., M.). n_D^{20}: 1,5230 (G., B.); n_D^{21}: 1,5225 (R., M.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther [γ-Chlor-propyl]-benzol (G., B.) und 3-Chlor-1-brom-propan (R., M.). Reaktionen mit anderen Arylmagnesiumhalogeniden und mit Alkylmagnesiumhalogeniden: R., M.

p-Toluolsulfonsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester], α-Dichlorhydrin-p-toluolsulfonat $C_{10}H_{12}O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Eintropfenlassen von überschüssiger 30%iger Natronlauge in ein Gemisch von p-Toluolsulfochlorid und überschüssigem 1.3-Dichlor-propanol-(2) unter Kühlung (BLANCHARD, *Bl.* [4] 41, 832). — Prismen (aus Alkohol). F: 52—53° (nicht ganz rein). Siedet unter 13 mm Druck zwischen 180° und 210°. Unlöslich in verd. Alkohol und Wasser, löslich in Benzol. D^{15}: 1,356. n_D: 1,5357 (unterkühlt).

p-Toluolsulfonsäure-butylester $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Butylalkohol durch portionsweises Eintragen von Kaliumhydroxyd in die äther. Lösung unterhalb 4° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521) oder durch Zutropfenlassen von 5n-Natronlauge unterhalb 15° (ROOS, G., B., *Org. Synth.* **9**, 28; Coll. Vol. I, 2. Aufl. [1941], 145). — Kp_3: 163—165° (G., B.); Kp_{10}: 177—171° (R., G., B.). D_4^{20}: 1,120 (G., B.). n_D^{20}: 1,5050 (G., B.). — p-Toluolsulfonsäure-butylester (je 0,4 Mol) liefert bei der Umsetzung in Äther mit Magnesiumbromid Butylbromid, mit Phenylmagnesiumbromid Butylbenzol und Butylbromid, mit Benzylmagnesiumchlorid n-Amyl-benzol und Butylchlorid (G., HECK, *Am. Soc.* **50**, 2228); bei der Reaktion mit der äquimolekularen Menge Benzylmagnesiumchlorid erhielten ROSSANDER, MARVEL (*Am. Soc.* **50**, 1495) außerdem Toluol.

p-Toluolsulfonsäure-sek.-butylester $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch portionsweises Eintragen von Kaliumhydroxyd in eine äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid und sek.-Butylalkohol unterhalb 4° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521). — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. D_4^{20}: 1,140. n_D^{20}: 1,5100.

p-Toluolsulfonsäure-isobutylester $C_{11}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch portionsweises Eintragen von Kaliumhydroxyd in eine äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid und Isobutylalkohol unterhalb 4° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521). — Kp_3: 163—165°. D_4^{20}: 1,125. n_D^{20}: 1,5050.

p-Toluolsulfonsäure-n-amylester $C_{12}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch portionsweises Eintragen von Kaliumhydroxyd in eine äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid und Amylalkohol unterhalb 4° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521). — Kp_3: 169—170°. D_4^{20}: 1,100. n_D^{20}: 1,5028.

p-Toluolsulfonsäure-d-octyl-(2)-ester $C_{15}H_{24}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-p-Toluolsulfinsäure-d-octyl-(2)-ester (S. 8) durch Oxydation mit Permanganat in Aceton in Gegenwart von Magnesiumsulfat (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2586) oder, neben anderen Produkten, durch Oxydation mit Hypochlorit-Lösung (HOUSSA, KENYON, PH., *Soc.* **1929**, 1710). — n_D^{21}: 1,4871 (H., K., PH.). $\alpha_{546,1}^{20}$: +7,64° (unverdünnt; l = 10 cm) (H., K., PH.); $\alpha_D^{26,5}$: +7,3° (unverdünnt; l = 10 cm) (PH.). — Bei längerem Kochen mit Kaliumbenzoat in Alkohol entstehen Benzoesäure-l-octyl-(2)-ester und Äthyl-[l-octyl-(2)]-äther (PH.). Liefert beim Kochen mit Lithiumchlorid in Alkohol linksdrehendes 2-Chlor-octan (H., K., PH.).

p-Toluolsulfonsäure-l-octyl-(2)-ester $C_{15}H_{24}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von dl-p-Toluolsulfinsäure-l-octyl-(2)-ester (S. 8) mit Permanganat in Aceton in Gegenwart von Magnesiumsulfat (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2565, 2586). — Öl. Zersetzt sich unter 0,1 mm Druck bei 110°. α_D^{19}: —6,78° (unverdünnt; l = 10 cm). — Liefert bei 17-stdg. Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol neben anderen Produkten rechtsdrehenden Essigsäure-octyl-(2)-ester.

p-Toluolsulfonsäure-allylester $C_{10}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von 20—30%iger Natronlauge auf ein Gemisch aus p-Toluolsulfochlorid und Allylalkohol (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521). — Kp_3: 148—150°; D_4^{20}: 1,175; n_D^{20}: 1,5242 (G., B.). — Gibt mit Kaliumrhodanid in siedendem Wasser Allylsenföl (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 115).

p-Toluolsulfonat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) in Pyridin unter Kühlung (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066; vgl. v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 230; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2894). — Krystalle (aus Petroläther). F: 27° bis 28° (G., HU., K.; v. AU., D.; HÜ., HA.). — Liefert bei längerem Erwärmen mit Kaliumacetat oder Ammoniumacetat in Alkohol neben Äthylacetat dl-cis-1-Methyl-cyclohexyl-(2)-acetat, ein Methyl-cyclohexen (E II **5**, 43) und Äthyl-[dl-cis-1-methyl-cyclohexyl-(2)]-äther (G., HU., K.; vgl. HÜ., HA.); mit Kaliumacetat in Eisessig entstehen dl-cis-1-Methyl-cyclohexyl-(2)-acetat und Methyl-cyclohexen (G., HU., K.). Umesterung mit Ameisensäure: G., HU., K.

p-Toluolsulfonat des l-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36—37°. $[\alpha]_{546,1}^{19}$: —26,3°; $[\alpha]_D^{19}$: —21° (Benzol; c = 5). — Liefert bei längerem Erwärmen mit Kaliumacetat in Alkohol ein Methyl-cyclohexen (E II **5**, 43), l-cis-1-Methyl-cyclohexyl-(3)-acetat und wenig nicht näher beschriebenen Äthyl-[l-cis-1-methyl-cyclohexyl-(3)]-äther.

p-Toluolsulfonat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066). — Krystalle (aus Petroläther). F: 39—40°. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Kaliumacetat in Alkohol ein Methyl-cyclohexen, dl-cis-1-Methyl-cyclohexyl-(3)-acetat und wenig nicht näher beschriebenen Äthyl-[dl-cis-1-methyl-cyclohexyl-(3)]-äther.

p-Toluolsulfonat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46—47°.

p-Toluolsulfonat des trans-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{14}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72°. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Kaliumacetat in Alkohol ein Methyl-cyclohexen, cis-1-Methyl-cyclohexyl-(4)-acetat und nicht näher beschriebenen Äthyl-[cis-1-methyl-cyclohexyl-(4)]-äther.

p-Toluolsulfonsäure-l-menthylester $C_{17}H_{26}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}$ (E I 24). *B.* Zur Bildung aus p-Toluolsulfochlorid und l-Menthol in Pyridin (E I 24) vgl. PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2584. Durch Oxydation von rechtsdrehendem oder linksdrehendem p-Toluolsulfinsäure-l-menthylester mit Permanganat in Aceton bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (PH., *Soc.* **127**, 2575, 2577). — $[\alpha]_D^{17}$: —69,1° (Chloroform; c = 2,4). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Eisessig auf 100° oder mit Ammoniumacetat auf 110° und weiterer Aufarbeitung ein rechtsdrehendes p-Menthen-(3), l-Menthol und d-Neomenthol (PH., *Soc.* **127**, 2584, 2585).

p-Toluolsulfonsäure-phenylester, Phenyl-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$ (H 99; E I 25). *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfochlorid mit Natriumphenolat-Lösung (vgl. H 99) (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **93** [1922], 350). Neben 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol durch Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-toluol (S. 48) mit Natriumphenolat (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 685 Anm. 7). — Beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin auf 130—135° entsteht p-toluolsulfinsaures Hydrazin (S. 7) (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 128). Beim Kochen mit p-Tolylmercapto-magnesiumjodid in Äther + Toluol entsteht Di-p-tolyl-disulfid (E II **6**, 400) (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 860). Liefert beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol Phenyl-p-tolyl-sulfon (E II **6**, 395); reagiert analog mit p-Tolylmagnesiumbromid, 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und α-Naphthylmagnesiumbromid (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* **47**, 2050). Mit Butylmagnesiumbromid erhält man Butyl-p-tolyl-sulfid und andere Produkte; mit Isoamylmagnesiumbromid entstehen Isoamyl-p-tolyl-sulfid, Isoamyl-p-tolyl-sulfon und andere Produkte (G., BEA., M.).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-phenylester], [2.4-Dichlor-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{10}O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 2.4-Dichlor-phenol (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 516). — Prismen (aus Alkohol). F: 125°. — Liefert beim Eintragen in kalte Salpetersäure (D: 1,5) 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4.6-dichlor-3-nitro-phenylester] (S. 68).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4.6-tribrom-phenylester], [2.4.6-Tribrom-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_9O_3Br_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit 2.4.6-Tribrom-phenol und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

p-Toluolsulfonsäure-[2-nitroso-phenylester], [2-Nitroso-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ (E I 25). Gibt mit $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$ in Wasser + Aceton eine rote Färbung, deren Auftreten durch Natriumazid stark verzögert wird (BAUDISCH, *B.* **62**, 2703). Gibt mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung bei Belichtung unter Ausschluß von Luft das Salz $K_3[Fe(CN)_5(ON \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)]$ (B., *B.* **62**, 2707).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-3-nitro-phenylester], [2.4-Dichlor-3-nitro-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_9O_5NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 2.4-Dichlor-3-nitro-phenol (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 522). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen in verd. Essigsäure [2.4-Dichlor-3-amino-phenyl]-p-toluolsulfonat.

p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dibrom-2-nitro-phenylester], [4.6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_9O_5NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dibrom-4-nitro-phenylester], [2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_9O_5NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenylester], [2.4-Dinitro-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{10}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 100). *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit 2.4-Dinitro-phenol in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin auf 90° (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 129). — Krystalle (aus Methanol). F: 124°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 2.4-Dinitro-phenol und p-Toluolsulfonamid; beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° entsteht 2.4-Dinitro-anilin. Liefert bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin bei 0° p-Toluolsulfonsäure-hydrazid und das Hydrazinsalz des 2.4-Dinitrophenols.

p-Toluolsulfonsäure-[6-brom-2.4-dinitro-phenylester], [6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-p-toluolsulfonat $C_{13}H_9O_7N_2BrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 6-Brom-2.4-dinitro-phenol in siedender Sodalösung (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

p-Toluolsulfonsäure-[6-nitro-2-methyl-phenylester], 3-Nitro-2-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 6-Nitro-o-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol p-Toluolsulfochlorid mit 1 Mol 6-Nitro-o-kresol-natrium (GIBSON, *Soc.* **127**, 47). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66°. Kp_{11}: 257° (Zers.); siedet unzersetzt unter 0,5 mm Druck zwischen 205° und 210°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-2-methyl-phenylester], 5-Nitro-2-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 4-Nitro-o-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 5-Nitro-2-oxy-toluol in Pyridin (GIBSON, *Soc.* **127**, 47). — Tafeln (aus Alkohol, Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 107°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dinitro-2-methyl-phenylester], 3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 4.6-Dinitro-o-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$ (E I 25). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol p-Toluolsulfochlorid mit 1 Mol 4.6-Dinitro-o-kresol-natrium (vgl. E I 25) (GIBSON, *Soc.* **127**, 47). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat 4.6-Dinitro-o-kresol und p-Toluolsulfonsäure-phenylester (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 685 Anm. 7). Mit Diäthylanilin und Chlorwasserstoff entsteht bei längerem Erhitzen in Nitrobenzol auf 120° 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol (B., F., *B.* **60**, 158). Liefert beim Erwärmen mit Pyridin neben N-[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-pyridinium-p-toluolsulfonat geringe Mengen einer bei 243—244° unter Zersetzung schmelzenden Substanz (gelbe Nadeln aus Alkohol) (B., F., *B.* **60**, 159).

p-Toluolsulfonsäure-[6-chlor-3-methyl-phenylester], 4-Chlor-3-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 6-Chlor-m-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{13}O_3ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol oder Aceton). F: 96° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425). Schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-3-methyl-phenylester], 6-Chlor-3-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 4-Chlor-m-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{13}O_3ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Petroläther). F: 98° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425, 1426). Schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dinitro-3-methyl-phenylester], 4.6-Dinitro-3-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 4.6-Dinitro-m-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfochlorid mit 4.6-Dinitro-3-oxy-toluol in Diäthylanilin auf dem Wasserbad (SANÉ, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol. — Beim Kochen mit Xylol unter Durchleiten von Ammoniak entsteht 4.6-Dinitro-3-amino-toluol.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-3-methyl-phenylester], 6-Chlor-2.4-dinitro-3-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 4-Chlor-2.6-dinitro-m-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{11}O_7N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit 6-Chlor-2.4-dinitro-3-oxy-toluol und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482). — Krystalle (aus Benzol). F: 125°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Cl (links), NO_2, $O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (rechts), NO_2 (unten)]

p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester], 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonyloxy-toluol, 2.6-Dinitro-p-kresol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$ (H 101; E I 25). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Diäthylanilinhydrochlorid in Nitrobenzol auf 110° wenig 4-Chlor-3.5-dinitro-toluol (BORSCHE, FESKE, *B.* **60**, 159).

p-Toluolsulfonsäure-benzylester, Benzyl-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch portionsweises Eintragen von Kaliumhydroxyd in eine äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid und Benzylalkohol unterhalb 4° (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 521, 523; MEDWEDEW, ALEXEJEWA, *B.* **65** [1932], 132). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 55° (G., B.), 58° (M., A.). — Wird durch Alkalien nicht zersetzt (M., A.). Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator über Calciumchlorid erst nach längerer Zeit, über Schwefelsäure nach ca. 15 Min. (M., A.).

p-Toluolsulfonat des d-Methylbenzylcarbinols $C_{16}H_{18}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Aufbewahren von p-Toluolsulfochlorid mit d-Methylbenzylcarbinol (E II **6**, 472) in Gegenwart von Pyridin in der Kälte (PHILLIPS, *Soc.* **128**, 55). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 94°. $[\alpha]_D$: +30,9° (A.), +27,9° (Benzol), +25,0° (Chloroform), +30,8° (Schwefelkohlenstoff) und +28,6° (Pyridin) (c = 5). Drehungsvermögen in den gleichen Lösungsmitteln für λ = 546,1 mμ und 435,8 mμ: PH. — Liefert beim Behandeln mit

Natriumäthylat in Benzol, besser beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat den Äthyläther des 1-Methylbenzylcarbinols (E II 6, 474). Beim Kochen mit geschmolzenem Kaliumacetat in Alkohol erhält man das Acetat und den Äthyläther des 1-Methylbenzylcarbinols und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Kp_{20}: 78—79°.

p-Toluolsulfonat des 1-Methylbenzylcarbinols $C_{16}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Wurde nicht optisch rein erhalten. — *B.* Man erhält linksdrehende Präparate beim Behandeln von p-Toluolsulfochlorid mit linksdrehenden Methylbenzylcarbinolen (PHILLIPS, *Soc.* **125**, 56, 58). — Diese Präparate lassen sich analog dem rechtsdrehenden Ester (S. 48) in Derivate des d-Methylbenzylcarbinols (vgl. E II **6**, 473, 474) überführen.

p-Toluolsulfonsäure-carvacrylester, Carvacryl-p-toluolsulfonat $C_{17}H_{20}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Carvacrol in Natronlauge (BOGERT, GOLDSTEIN, *Am. Perfumer* **23**, 524; *C.* **1929** II, 3128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43,5° (korr.).

p-Toluolsulfonsäure-tetralyl-(6)-ester, 6-p-Toluolsulfonyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{17}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit einer Lösung von 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin in 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; *C.* **1925** II, 615; *Frdl.* **15**, 1714). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°. Löslich in Chloroform, Benzol und Aceton und in siedendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-naphthyl-(2)-ester], [4-Nitro-naphthyl-(2)]-p-toluolsulfonat $C_{17}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit 4-Nitro-2-oxy-naphthalin und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2080). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther [4-Amino-naphthyl-(2)]-p-toluolsulfonat.

4-p-Toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{19}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 4-Oxy-diphenyl in Pyridin (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3049). — Tafeln (aus Eisessig). F: 177°. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig in der Wärme 4'-Nitro-4-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl.

3.5-Dibrom-4-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{19}H_{14}O_3Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Eisessig). F: 132° (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1132).

4'-Nitro-4-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{19}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluolsulfochlorid mit 4'-Nitro-4-oxy-diphenyl in Diäthylanilin (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3049). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-p-Toluolsulfonyloxy-diphenyl in Eisessig in der Wärme (B., K., *Soc.* **1926**, 3049). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 159°.

3.4'-Dinitro-4-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{19}H_{14}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 3.4'-Dinitro-4-oxy-diphenyl in Pyridin (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 3049). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 147—148°.

p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester], Äthylenglykol-phenyläther-p-toluolsulfonat $C_{15}H_{16}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfochlorid mit [β-Oxy-äthyl]-phenyl-äther in starker Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad (PEACOCK, THA, *Soc.* **1928**, 2305). — Prismen (aus Methanol). F: 80° (P., THA). — Liefert mit Anilin in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbad N-[β-Phenoxy-äthyl]-anilin und reagiert analog mit anderen Arylaminen (P., BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927).

Trimethylenglykol-di-p-toluolsulfonat $C_{17}H_{20}O_6S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Trimethylenglykol in Pyridin bei 0° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2446). — Tafeln (aus Methanol). F: 93—94°.

Resorcin-di-p-toluolsulfonat $C_{20}H_{18}O_6S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_4$ (H 101). *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Resorcin in Gegenwart von Alkali, Soda oder Calciumcarbonat (BUCHERER, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **121**, 115).

2.4-Dinitro-resorcin-mono-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{10}O_8N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluolsulfochlorid mit 2.4-Dinitro-resorcin in Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 699). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 126—127°. — Gibt beim Kochen mit Anilin 2.4(oder 2.6)-Dinitro-3-oxy-diphenylamin (Syst. Nr. 1840).

4.6-Dinitro-resorcin-mono-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{10}O_8N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 701). — Nadeln (aus Methanol + 2n-Salzsäure). F: 135°.

Hydrochinon-mono-p-toluolsulfonat $C_{13}H_{12}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben Hydrochinon-di-p-toluolsulfonat aus p-Toluolsulfochlorid und Hydrochinon in Pyridin unter Eiskühlung (BORSCHE, FRANK, *A.* 450, 84). — Nadeln (aus Benzol). F: 98—99°.

Hydrochinon-di-p-toluolsulfonat $C_{20}H_{18}O_6S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (BORSCHE, FRANK, *A.* 450, 84).

4.4'-Di-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{26}H_{22}O_6S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Toluolsulfochlorid mit 4.4'-Dioxy-diphenyl in Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (GILMAN, BEABER, MYERS, *Am. Soc.* 47, 2050). — Krystalle (aus Benzol). F: 189—190° (unkorr.). — Liefert bei 8-stdg. Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Toluol + Äther Phenyl-p-tolyl-sulfon.

Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-p-toluolsulfonat, O^β-p-Toluolsulfonyl-O^α.O$^{α'}$-di-trityl-glycerin $C_{48}H_{42}O_5S = [(C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH_2]_2CH\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther in Pyridin unter Kühlung (HELFERICH, SIEBER, *H.* 170, 37). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 163°.

Glycerin-tri-p-toluolsulfonat, Tri-p-toluolsulfonyl-glycerin $C_{24}H_{26}O_9S_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die Mono- oder Dinatriumverbindung des Glycerins in Äther oder Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2762). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

Mono-p-toluolsulfonat des [2.5-Dioxy-phenyl]-p-tolyl-sulfons $C_{20}H_{18}O_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und [2.5-Dioxy-phenyl]-p-tolyl-sulfon in Pyridin (BORSCHE, FRANK, *A.* 450, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°.

1^1.3^1-Diacetoxy-2-p-toluolsulfonyloxy-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{20}H_{22}O_7S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von 1^1.3^1-Dioxy-2-p-toluolsulfonyl-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol (H 11, 102) (Höchster Farbw., D.R.P. 395704; *C.* 1924 II, 2623; *Frdl.* 14, 702). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63°. — Ist als Weichmacher für Celluloseester verwendbar.

x.x-Di-p-toluolsulfonyl-1.6-dibenzoyl-d-mannit $C_{34}H_{34}O_{12}S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_4H_4(OH)_2(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von p-Toluolsulfochlorid mit 1.6-Dibenzoyl-d-mannit (vgl. BRIGL, GRÜNER, *B.* 65 [1932], 642) in Pyridin bei 37° (OHLE, Mitarb., *B.* 62, 2986). — Krystalle. F: 137°. $[\alpha]_D^{20}$: +43,1° (Chloroform; c = 3,6). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform.

2-p-Toluolsulfonyloxy-benzaldehyd, p-Toluolsulfonyl-salicylaldehyd $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (H 102). *B.* Beim Aufbewahren von p-Toluolsulfochlorid mit Salicylaldehyd (vgl. H 102) in Pyridin bei 20° (FREUDENBERG, HESS, *A.* 448, 129). — Krystalle (aus Methanol). F: 63—64°.

6-p-Toluolsulfonyloxy-2.4-dimethoxy-benzaldehyd $C_{16}H_{16}O_6S$, Formel I. *B.* In geringer Menge aus p-Toluolsulfochlorid und 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd beim Kochen in Pyridin und Chloroform, neben einer bei 213° schmelzenden Verbindung (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* 10, 792). — Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 144°.

2-Oxy-4-p-toluolsulfonyloxy-6-methoxy-benzaldehyd $C_{15}H_{14}O_6S$, Formel II. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfochlorid mit 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd in wasserfreiem Pyridin und Chloroform (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* 10, 791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrotbraune Färbung.

OHC O·CH3 / CH3·C6H4·SO2·O·⟨ ⟩ / O·CH3 — I.

O·CH3 / CH3·C6H4·SO2·O·⟨ ⟩·CHO / OH — II.

O·CH3 / CH3·C6H4·SO2·O·⟨ ⟩·CHO / O·CH3 — III.

4-p-Toluolsulfonyloxy-2.6-dimethoxy-benzaldehyd $C_{16}H_{16}O_6S$, Formel III. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Dimethylsulfat in wäßr. Natronlauge (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* 10, 791). — Methanolhaltige Tafeln (aus Methanol). Sintert von 118° ab; F: 137°. Gibt im Vakuum bei 100° das Methanol ab und schmilzt dann bei 122°.

2-Oxy-3.4-di-p-toluolsulfonyloxy-acetophenon, Gallacetophenon-3.4-di-p-toluolsulfonat $C_{22}H_{20}O_8S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Gallacetophenon in Pyridin und Chloroform unter Kühlung (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 243). — Tafeln (aus Methanol). F: 152—153°.

3.4 - Di - p - toluolsulfonyloxy - 2 - methoxy - acetophenon, Gallacetophenon-2-methyläther-3.4-di-p-toluolsulfonat $C_{23}H_{22}O_8S_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-3.4-di-p-toluolsulfonyloxy-acetophenon mit Diazomethan in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 243). — Nadeln. F: 111—113°. — Liefert beim Kochen mit 2%iger methylalkoholischer Kalilauge 3.4-Dioxy-2-methoxy-acetophenon.

2 - Oxy - 6 - p - toluolsulfonyloxy - 4 - methoxy - benzophenon, Cotoin-mono-p-toluolsulfonat $C_{21}H_{18}O_6S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2.6-Di-p-toluolsulfonyloxy-4-methoxy-benzophenon durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon in Pyridin und Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 792). Durch längeres Erwärmen von in Aceton gelöstem 2.6-Di-p-toluolsulfonyloxy-4-methoxy-benzophenon mit 1 Mol verd. Natronlauge auf 60° (K., L., *Helv.* **11**, 794). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 138°.

4 - Oxy - 6 - p - toluolsulfonyloxy - 2 - methoxy - benzophenon, Isocotoin-2-p-toluolsulfonat $C_{21}H_{18}O_6S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Aufbewahren von 4.6-Di-p-toluolsulfonyloxy-2-methoxy-benzophenon mit 1 Mol Natronlauge in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 794). — Krystalle (aus Benzol). F: 146°.

6-p-Toluolsulfonyloxy-2.4-dimethoxy-benzophenon, Hydrocotoin-p-toluolsulfonat $C_{22}H_{20}O_6S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluolsulfochlorid mit 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon in Pyridin und Chloroform auf dem Wasserbad (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 793). Aus der vorangehenden Verbindung durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge in verd. Methanol (K., L., *Helv.* **11**, 792). — Krystalle (aus Methanol). F: 112°.

2 - Oxy - 4 - p - toluolsulfonyloxy - 6 - methoxy - benzophenon, Isocotoin -4- p - toluolsulfonat $C_{21}H_{18}O_6S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4.6-Di-p-toluolsulfonyloxy-2-methoxy-benzophenon durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon in Pyridin und Chloroform auf dem Wasserbad (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 793). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 109°. — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

4.6 - Di - p - toluolsulfonyloxy - 2 - methoxy - benzophenon, Isocotoin - di - p - toluolsulfonat $C_{28}H_{24}O_8S_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Oxy-4-p-toluolsulfonyloxy-6-methoxy-benzophenon bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon in Pyridin und Chloroform auf dem Wasserbad (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 793). — Krystalle (aus Methanol). F: 137°. — Liefert bei längerem Aufbewahren mit 1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur 4-Oxy-6-p-toluolsulfonyloxy-2-methoxy-benzophenon (s. o.).

2.6-Di-p-toluolsulfonyloxy-4-methoxy-benzophenon, Cotoin-di-p-toluolsulfonat $C_{28}H_{24}O_8S_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Oxy-6-p-toluolsulfonyloxy-4-methoxy-benzophenon bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon in Pyridin und Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, LICHTENSTEIN, *Helv.* **11**, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. — Liefert bei längerem Erwärmen mit 1 Mol verd. Natronlauge in wäßr. Aceton auf 60° 2-Oxy-6-p-toluolsulfonyloxy-4-methoxy-benzophenon (s. o.).

1-Oxy-2-p-toluolsulfonyloxy-anthrachinon, Alizarin-2-p-toluolsulfonat, 2-p-Toluolsulfonyl-alizarin $C_{21}H_{14}O_6S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zugabe von Pyridin zu einer Lösung von p-Toluolsulfochlorid und Alizarin in Chloroform in der Kälte (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 241). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 218° bis 219°.

2-p-Toluolsulfonyloxy-1-methoxy-anthrachinon, Alizarin-1-methyläther-2-p-toluolsulfonat $C_{22}H_{16}O_6S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Diazomethan in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 241). — Krystalle (aus Essigsäure + Methanol). F: 176—177°. — Liefert bei der Hydrolyse mit siedender 2%iger methylalkoholischer Kalilauge 2-Oxy-1-methoxy-anthrachinon.

3-Oxy-2-p-toluolsulfonyloxy-1-methoxy-anthrachinon, 2-p-Toluolsulfonyl-anthragallol-1-methyläther $C_{22}H_{16}O_7S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 1-Oxy-2.3-di-p-toluolsulfonyloxy-anthrachinon in Aceton mit überschüssiger 1%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1417). — Gelbe Tafeln (aus Aceton). F: 289—291°.

2-p-Toluolsulfonyloxy-1.3-dimethoxy-anthrachinon, 2-p-Toluolsulfonyl-anthragallol-1.3-dimethyläther $C_{23}H_{18}O_7S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Diazomethan auf die vorangehende Verbindung in Aceton (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1417). — Blaßgelbe Krystalle. F: 175—177°.

1-Oxy-2.3-di-p-toluolsulfonyloxy-anthrachinon, 2.3-Di-p-toluolsulfonyl-anthragallol $C_{28}H_{20}O_9S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Anthragallol in Pyridin, anfangs unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1417). — Gelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 196—198°. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 1%iger methylalkoholischer Kalilauge 3-Oxy-2-p-toluolsulfonyloxy-1-methoxy-anthrachinon (S. 51).

2.3-Di-p-toluolsulfonyloxy-1-acetoxy-anthrachinon, 2.3-Di-p-toluolsulfonyl-anthragallol-1-acetat $C_{30}H_{22}O_{10}S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 1-Oxy-2.3-di-p-toluolsulfonyloxy-anthrachinon (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1417). — Gelbe Prismen. F: 212—215°.

α-p-Toluolsulfonyloxy-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-milchsäure $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Form, p-Toluolsulfonyl-l(+)-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Behandlung mit Barytwasser (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 415).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Ein linksdrehender Ester entsteht bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf linksdrehenden Milchsäureäthylester (E II **3**, 185) in Pyridin bei 0° (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). — Wurde nicht optisch rein erhalten. — Beim Kochen mit Kaliumcarbonat in Alkohol und anschließender Veresterung mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester erhält man schwach rechtsdrehenden Milchsäureäthylester (E II **3**, 187) und linksdrehenden O-Äthyl-milchsäure-äthylester (E II **3**, 185); bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge und folgender Veresterung entstehen schwach linksdrehende Präparate des Milchsäureäthylesters und des O-Äthyl-milchsäure-äthylesters. Beim Behandeln mit Lithiumchlorid in siedendem Alkohol entsteht d(+)-α-Chlor-propionsäure-äthylester (E II **2**, 226). Liefert beim Kochen mit Äthylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumbromid in Äther d(+)-α-Brom-propionsäure-äthylester (E II **2**, 228), mit Magnesiumjodidäthylat in Äther d(+)-α-Jod-propionsäure-äthylester (E II **2**, 233).

b) ***Rechtsdrehende Form, p-Toluolsulfonyl-d(−)-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Einw. von Barytwasser (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 412). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 108°. $[\alpha]_D^{25}$: +36,2° (Alkohol; c = 5), +30,2° (Benzol; c = 2), +41,3° (Chloroform; c = 5), +46,1° (Methanol; c = 5), +50,5° (1n-methylalkoholische Natriumbromid-Lösung; c = 5). Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: K., PH., T.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf [d(—)-Milchsäure]-äthylester in Pyridin in der Kälte (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 411; FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1553; F., HUBER, *B.* **58**, 150). — Viscoses Öl. $Kp_{0,5}$: 164—166° (K., PH., T.), 175—177° (F., RH.); Kp_2: 158—160° (F., H.). D^{19}: 1,207 (F., RH.); D_4^t zwischen 20° (1,2010) und 120° (1,1119): K., PH., T., *Soc.* **127**, 417. $[\alpha]_{578}^{19}$: +40,1° (unverdünnt) (F., RH.); α_{578}^{15}: +53,5°; α_{546}^{15}: +60,7° (unverdünnt; l = 10 cm) (F., H.). $[\alpha]_D^t$ der unverdünnten Substanz zwischen 20° (45,6°) und 120° (33,7°): K., PH., T., *Soc.* **127**, 417. Rotationsdispersion: K., PH., T.; F., RH. — Die bei —10° mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung liefert beim Aufbewahren bei 18° p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-amid (s. u.) und das p-Toluolsulfonat des l(+)-Alanin-amids (S. 44) (F., RH.; F., H.). Gibt beim Kochen mit Natriumbromid in Alkohol l(—)-α-Brom-propionsäure-äthylester (E II **2**, 229), mit Kaliumjodid in Alkohol l(—)-α-Jod-propionsäure-äthylester (E II **2**, 233) (K., PH., T.). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung erhält man inaktiven α-Äthoxy-propionsäureäthylester; mit Kaliumphenolat in Alkohol entsteht linksdrehender α-Phenoxy-propionsäureäthylester (E II **6**, 158) (K., PH., T.). Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol linksdrehenden α-Acetoxy-propionsäure-äthylester (E II **3**, 185) (K., PH., T.). Gibt beim Kochen mit Kaliumbenzoat in Alkohol rechtsdrehenden α-Benzoyloxy-propionsäure-äthylester (E II **9**, 148) (K., PH., T.). Bei längerem Kochen mit phenylessigsaurem Kalium in Alkohol erhält man linksdrehenden α-Phenacetoxy-propionsäure-äthylester (E II **9**, 299) (K., PH., T.).

Chlorid $C_{10}H_{11}O_4ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf p-Toluolsulfonyl-d(—)-milchsäure bei 60—70°, zuletzt bei Siedetemperatur (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458). — Wurde nicht optisch rein erhalten. Krystalle (aus Petroläther). F: 42—43°. D^{35}: 1,298; D^{50}: 1,288; D^{60}: 1,201. $[\alpha]_{578}^{35}$: +55,2° (unverdünnt).

Amid $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben dem p-Toluolsulfonat des l(+)-Alanin-amids (S. 44) beim Aufbewahren einer bei —10° mit Ammoniak gesättigten Lösung von p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester in Alkohol bei 18° (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1554; F., HUBER, *B.* **58**, 150; KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 412). —

Nadeln (aus Wasser). F: 105° (F., RH.), 105—106° (K., PH., T.). D^{118}: 1,201 (F., MARKERT, *B.* **60**, 2456). Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei 118°: F., M. $[\alpha]^{25}_{670,8}$: +22,4°; $[\alpha]^{25}_{D}$: +32,3°; $[\alpha]^{25}_{579,0}$: +36,0°; $[\alpha]^{25}_{546,1}$: +40,4°; $[\alpha]^{25}_{435,9}$: +71,5° (Alkohol; c = 5) (K., PH., T.); $[\alpha]^{20}_{578}$: +31,1° (Pyridin; p = 6,1), +32,3° (Pyridin; p = 20), +35,9° (Pyridin; p = 49) (F., RH.). Rotationsdispersion in Pyridin bei 20°: F., RH.

Dimethylamid $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid (S. 52) und Dimethylamin in Äther bei —15°, zuletzt bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458). — Wurde nicht optisch rein erhalten. Krystalle (aus Methanol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 80°. D^{30}: 1,222; D^{60}: 1,195; D^{90}: 1,164. $[\alpha]^{30}_{578}$: +18,9° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 30°, 60° und 90°: F., M.

Diäthylamid $C_{14}H_{21}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458). — Wurde nicht optisch rein erhalten. Krystalle (aus Äther). F: 62—63°. D^{40}: 1,148; D^{60}: 1,136; D^{75}: 1,126. $[\alpha]^{40}_{578}$: +5,1° (unverdünnt).

c) ***Inaktive Form, dl-p-Toluolsulfonyl-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf dl-Milchsäuremethylester in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1553). — $Kp_{0,5}$: 170—173°.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1553; KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 412). — $Kp_{0,5}$: 175—177° (F., RH.). — Die mit Ammoniak gesättigte Lösung in Alkohol liefert beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur dl-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-amid (F., RH.) und das p-Toluolsulfonat des dl-Alanin-amids (S. 44) (F., HUBER, *B.* **58**, 150). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther neben anderen Produkten erhebliche Mengen dl-α-Brom-propionsäure-äthylester (GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **50**, 2229).

Chlorid $C_{10}H_{11}O_4ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. F: 59° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458).

Amid $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von dl-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-äthylester in Alkohol bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1553). — Prismen (aus Wasser). F: 87—88°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther, Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Dimethylamid $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. F: 80° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458).

Diäthylamid $C_{14}H_{21}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. F: 62—63° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458).

β-p-Toluolsulfonyloxy-propionsäure-äthylester, p-Toluolsulfonyl-hydracrylsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-p-Toluolsulfonyloxy-propioniminoäthyläthers beim Erwärmen mit Wasser auf 70° (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 727). — Sirup. Siedet bei 0,2 mm Druck unter geringer Zersetzung bei 167—169°. Unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation teilweise, beim Behandeln mit wäßr. Alkali vollständig in Acrylsäureäthylester und p-Toluolsulfonsäure. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat auf ca. 100° Acrylsäureäthylester. Beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht β-Phenyl-propionsäure-äthylester.

β-p-Toluolsulfonyloxy-propioniminoäthyläther $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln von β-p-Toluolsulfonyloxy-propionitril mit absolut-alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 727). — $C_{12}H_{17}O_4NS+HCl$. Blättchen (aus wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol + Äther). F: 101°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Wasser bei 70° zu β-p-Toluolsulfonyloxy-propionsäure-äthylester verseift.

β-p-Toluolsulfonyloxy-propionitril, p-Toluolsulfonsäure-[β-cyan-äthylester] $C_{10}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von p-Toluolsulfochlorid mit Äthylencyanhydrin in Xylol (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 726). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol), Nadeln (aus Wasser). F: 64° (CL., W.). $Kp_{0,5}$: 187—189° (CL., W.). Schwer löslich in Wasser (CL., W.). — Beim Schütteln mit absolut-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des β-p-Toluolsulfonyloxy-propioniminoäthyläthers (s. o.) (CL., W.). Gibt beim Schütteln mit 2n-Natronlauge bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat auf ca. 80° Acrylsäurenitril (CL., W.). Liefert in Gegenwart von Aluminiumchlorid beim Kochen

mit Benzol Hydrozimtsäurenitril (CL., W.), beim Kochen mit m- oder p-Xylol 2.4-Dimethyl-hydrozimtsäurenitril (CL., HAWORTH, W., *Soc.* **1929**, 2370, 2375). Bei Einw. von Resorcin und Zinkchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther erhält man 7-Oxy-3.4-dihydro-cumarin (CL., W.).

p-Toluolsulfonyl-[d(—)-hexahydromandelsäure]-methylester $C_{16}H_{22}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und [d(—)-Hexahydromandelsäure]-methylester in Pyridin in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1760). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: 187°. D^{20}: 1,138. $[\alpha]_{687}^{20}$: +21,2°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +27,5°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +31,2°; $[\alpha]_{434}^{20}$: +52,1° (unverdünnt).

3-p-Toluolsulfonyloxy-naphthoesäure-(1)-amid $C_{18}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(1)-amid (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2079). — Graues Pulver (aus Xylol). F: ca. 210° (Zers.).

3-p-Toluolsulfonyloxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{18}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid in alkal. Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 482437; *Frdl.* **16**, 494). — Nadeln (aus Eisessig). F: 216° (unkorr.).

p-Toluolsulfonyl-[l(—)-äpfelsäure]-dimethylester $C_{13}H_{16}O_7S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf [l(—)-Äpfelsäure]-dimethylester in Pyridin (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). — Liefert bei Einw. von alkoh. Ammoniak bei —50° Fumarsäurediamid und p-Toluolsulfonsäure.

p-Toluolsulfonyl-[l(—)-äpfelsäure]-diäthylester $C_{15}H_{20}O_7S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). — Kp_1: 197—198°. D^{20}: 1,223; D^{100}: 1,142. $[\alpha]_{546}^{20}$: —34,47°; $[\alpha]_{546}^{100}$: —33,46° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N. — Unbeständig. Liefert bei Einw. von alkoh. Ammoniak bei —50° Fumarsäurediamid und p-Toluolsulfonsäure. [GRIMM]

p-Toluolsulfonsäure-anhydrid $C_{14}H_{14}O_5S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2O$ (E I 26). *B.* Entsteht in fast quantitativer Ausbeute aus dem reinen Kalium- oder Natriumsalz der p-Toluolsulfonsäure und reinem Thionylchlorid (MEYER, *A.* **433**, 335). — F: 125°.

p-Toluolsulfonsäure-fluorid, p-Toluolsulfofluorid $C_7H_7O_2FS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2F$. *B.* Neben o-Toluolsulfofluorid bei der Einw. von 4 Tln. Fluorsulfonsäure auf Toluol bei ca. 20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 21). Entsteht auch bei analoger Behandlung von p-Toluolsulfochlorid (ST., *J. pr.* [2] **117**, 23). — Angenehm riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 43—44°. Siedepunkte zwischen 16 mm (112,5°) und 132 mm (169,5°): ST. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig Benzoesäure-sulfonsäure-(4)-fluorid. Wird durch Salpeterschwefelsäure bei 0—2° zu 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-fluorid nitriert. Gibt beim Erhitzen mit 4 Tln. Fluorsulfonsäure auf 130—140° Toluol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid. Wird durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder durch überschüssige Chlorsulfonsäure bei 16—20° in p-Toluolsulfochlorid übergeführt; bei der Einw. von Chlorsulfonsäure bei 120—130° entsteht Toluol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid. Ist gegen siedendes Wasser und siedende 0,5 n-Schwefelsäure beständig; beim Kochen mit stärkerer Säure oder mit Sodalösung erfolgt allmähliche Verseifung (ST., *J. pr.* [2] **117**, 24).

p-Toluolsulfonsäure-chlorid, p-Toluolsulfonylchlorid, p-Toluolsulfochlorid, Tosylchlorid[1]) $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 103; E I 26). *B.* Beim Eintragen von Toluol in eine Lösung von Natriumchlorid in rauchender Schwefelsäure (60% SO_3), neben o-Toluolsulfochlorid (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 385049; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 386). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Toluol mit Pyrosulfurylchlorid auf dem Wasserbad (STEINKOPF, BUCHHEIM, *B.* **54**, 2967). Beim Eintragen von Natrium-p-toluolsulfonat in 50%ige Chlorsulfonsäure (RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 316). Aus p-Toluolsulfofluorid durch Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 16—20° oder von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 23). Entsteht aus Thio-p-kresol (vgl. E I 26) auch beim Chlorieren in einer Suspension in konz. Salzsäure (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 98).

F: 66,68° (korr.) (DOBRJANSKI, Ж. **52**, 140; *C.* **1923** III, 1559), 67,2° (HARDING, *Soc.* **119**, 261), 68° (korr.) (FREIMAN, SUGDEN, *Soc.* **1928**, 267), 71—72° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 23). Im Hochvakuum sublimierbar (EBEL, *B.* **60**, 2086). Kp_9: 138—139° (GIBSON, *Soc.* **127**, 47 Anm.); Kp_{33}: 164° (korr.); Kp_{36}: 167° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 878). D_4^{76}: 1,261; $D_4^{97,5}$: 1,237; D_4^{138}: 1,201 (FR., S.). Oberflächenspannung bei 74°: 35,54, bei 103,5°: 31,82 dyn/cm (FR., S.). Parachor: FR., S.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2121. K-Röntgen-Absorptionsspektrum: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 813; vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 639. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Methanol: DIETZEL, TÄUFEL, *Apoth.-Ztg.* **44**, 992; *C.* **1929** II, 2224.

[1]) Zur Bezeichnung Tosyl vgl. HESS, PFLEGER, *A.* **507** [1933], 48 Anm. 1.

Dipolmoment bei 20°: 5,01 D (verd. Lösung; Benzol) (MARTIN, PARTINGTON, *Soc.* **1936**, 1183); zum Dipolmoment vgl. a. CHR. Das Schmelzdiagramm des binären Systems mit o-Toluolsulfochlorid (vgl. E I 26) zeigt ein Eutektikum bei 1,6° und 17,5% p-Toluolsulfochlorid (HARDING, *Soc.* **119**, 262).

p-Toluolsulfochlorid wird durch Chromtrioxyd in gleichen Teilen Eisessig und Acetanhydrid bei 40—45° zu Benzoesäure-sulfochlorid-(4) oxydiert (DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1923** III, 302; vgl. dazu SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**, 2022). Bei der Einw. einer Lösung von p-Toluolsulfochlorid in Pyridin auf Kupferbronze unter Kühlung mit Wasser bilden sich p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (S. 70) und geringe Mengen Di-p-tolyldisulfon (E II **6**, 400) (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 236). Gibt bei der Umsetzung mit aktiviertem Magnesium in Äther das Chlormagnesiumsalz der p-Toluolsulfinsäure (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 804). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log_e$) der Hydrolyse durch wäßr. Aceton und wäßr. Alkohol (je 50 Vol.-%) bei 25°: $1,06 \times 10^{-2}$ min^{-1} bzw. $2,87 \times 10^{-2}$ min^{-1} (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 523). Liefert mit Natriumjodid in Aceton unter Freiwerden von Jod p-Toluolsulfinsäure, p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester und Di-p-tolyl-disulfon (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 44). Wird durch Thionylchlorid (vgl. E I 26) im Rohr bei 200° in 4-Chlor-benzylidenchlorid und andere Produkte, bei 240° fast quantitativ in 4-Chlor-benzoylchlorid übergeführt (POLLAK, RUDICH, *M.* **43**, 216). Geht beim Behandeln mit 4 Tln. Fluorsulfonsäure bei 16—20° in p-Toluolsulfofluorid über (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 23).

Analog der Reaktion mit Pikrinsäure (H 104) verlaufen auch die Umsetzungen mit 6-Brom-2.4-dinitro-phenol in siedender Sodalösung und mit 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol in Gegenwart von Diäthylanilin unter Ersatz von OH durch Cl (SANÉ, JOSHI, *Soc.* **125**, 2482, 2483). p-Toluolsulfochlorid führt Butylmercaptan und p-Tolylmercaptan bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd in Äther in der Kälte in die entsprechenden Disulfide über (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859). Geschwindigkeit und Mechanismus der zu p-Toluolsulfonanilid führenden Reaktion mit Anilin in Äther und bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther bei 20°: EBEL, *B.* **60**, 2085; E., BRETSCHER, *Helv.* **11**, 298. p-Toluolsulfochlorid gibt mit Dimethylanilin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfon (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHWARZ, *B.* **61**, 1307).

p-Toluolsulfochlorid gibt mit ca. 3 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung mit Eiswasser hauptsächlich p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (S. 70) und wenig Methyl-p-tolylsulfid; mit Äthylmagnesiumbromid entsteht dagegen vorwiegend Äthyl-p-tolyl-sulfid und wenig p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester (WEDEKIND, SCHENK, *B.* **54**, 1607). Liefert mit 1 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung mit Kältegemisch p-Toluolsulfinsäure, geringe Mengen Butylchlorid und eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 68° (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506). Bei der Umsetzung mit 1 Mol Cyclohexylmagnesiumbromid erhält man p-Toluolsulfinsäure, Chlorcyclohexan und geringe Mengen eines bei 86° schmelzenden Produkts (G., F.). Gibt mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid Phenyl-p-tolyl-sulfon, p-Toluolsulfinsäure, Chlorbenzol und wenig Diphenyl (G., F.); WEDEKIND, SCHENK (*B.* **54**, 1610; vgl. a. G., F.) erhielten mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid ein ungetrenntes Gemisch von Phenyl-p-tolylsulfon und Phenyl-p-tolyl-sulfoxyd sowie Diphenyl. Reagiert nicht mit Di-p-tolylquecksilber in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* **45**, 1070). p-Toluolsulfochlorid gibt mit dem Piperidinsalz der Piperidin-N-dithiocarbonsäure in Äther bei 0° Bispiperidinothioformyl-disulfid $[C_5H_{10}N \cdot CS \cdot S-]_2$ und p-Toluolsulfinsäure (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 551).

Verwendung bei der Herstellung von schwefelhaltigen Phenolharzen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418498; *C.* **1926** I, 251; *Frdl.* **15**, 1188; von synthetischen Gerbstoffen: HERZOG, *Collegium* **1926**, 203; *C.* **1926** II, 1225. Herstellung von Effektfäden durch Behandlung von mercerisierter Baumwolle mit p-Toluolsulfochlorid: Textilwerk Horn A.G., D.R.P. 396926; *C.* **1924** II, 1742; *Frdl.* **14**, 1108.

p-Toluolsulfonsäure-bromid, p-Toluolsulfobromid $C_7H_7O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$ (H 104; E I 27). Geschwindigkeit der Reaktion mit Anilin in Äther und bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther: EBEL, BRETSCHER, *Helv.* **11**, 299. Liefert mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung p-Toluolsulfinsäure und Brombenzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506).

p-Toluolsulfonsäure-jodid, p-Toluolsulfojodid $C_7H_7O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2I$ (H 104). Liefert mit 6 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung p-Toluolsulfinsäure und Jodbenzol (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506). Gibt beim Kochen mit Di-p-tolylquecksilber in Tetrachlorkohlenstoff Di-p tolylsulfon und p-Tolylquecksilberjodid (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* **45**, 1069).

p-Toluolsulfonsäure-amid, p-Toluolsulfonamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 104; E I 27). *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure-chlorid in Benzol oder Wasser (WHALEN, JONES, *Am. Soc.* **47**, 1357). Durch Zusammenschmelzen von p-Toluolsulfo-

chlorid mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat (DOBRJANSKI, Ж. 52, 140; *C.* **1928** III, 1559). — Trennung von o-Toluolsulfonamid s. bei diesem, S. 39. — F: 137,1° (korr.) (D.), 138° (CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] **112**, 80). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2605, 2607. Leicht löslich in Äther (C., K.). Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für p-Toluolsulfonsäure-dichloramid: SOPER, *Soc.* **125**, 1903. Schmelzdiagramm des binären Systems mit o-Toluolsulfonamid (vgl. E I 27) (Eutektikum bei 108° und 57,5% p-Toluolsulfonamid): D.; Unterkühlungserscheinungen in diesem System: D. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* **45**, 790.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Chromschwefelsäure bei ca. 45°: SAJKOW, SSOKOLOW, *Ž. chim. Promyšl.* **3**, 1306; *C.* **1927** I, 2647. Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + HOCl \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl + H_2O$ in wäßr. Lösung: SOPER, *Soc.* **125**, 1899, 1905. p-Toluolsulfonamid liefert in konz. Schwefelsäure bei 0° mit Salpetersäure (D: 1,42) p-Toluolsulfonsäure-nitramid, mit Salpetersäure (D: 1,48—1,5) 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-nitramid (MATHEWS, *J. phys. Chem.* **24**, 112, 116). Gibt in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit 1.4-Dibrombutan N-p-Toluolsulfonyl-pyrrolidin (MÜLLER, SAUERWALD, *M.* **48**, 158), mit 1.6-Dibromhexan 1.6-Di-p-toluolsulfamino-hexan und N-p-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin (M., S., *M.* **48**, 524, 729). Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Kaliumcarbonat auf 70° N-Oxymethyl-p-toluolsulfonamid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 403718; *C.* **1925** I, 440; *Frdl.* **14**, 407). Überführung in Harze durch Kochen mit Formaldehyd-Lösung mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 359676; *C.* **1923** II, 340; *Frdl.* **14**, 638. p-Toluolsulfonamid gibt bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischer Lösung in der Kälte Benzoldiazo-p-tolyl-sulfon (Syst. Nr. 2092) und 3-p-Toluolsulfonyl-1-phenyl-triazen-(1) (Syst. Nr. 2228); in stark alkalischer Lösung erhält man infolge Zersetzung der letztgenannten Verbindung Azidobenzol und p-Toluolsulfinsäure (DUTT, WHITEHEAD, WORMALL, *Soc.* **119**, 2089, 2090). Liefert beim Kochen mit Pyridin und 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) das Betain des N-[3-p-Toluolsulfamino-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-pyridiniumhydroxyds (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3051) (ULLMANN, ETTISCH, *B.* **54**, 266).

O
$\overset{+}{N}C_5H_5$
$N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
O

Pharmakologisches Verhalten: FANTUS, SMITH, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 270; *C.* **1920** I, 512. — Verwendung als Weichmacher (Camphrosal): TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 210; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 429; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 404. — Nachweis als N-p-Toluolsulfonyl-phthalimid (F: 231°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 3652.

$3C_7H_9O_2NS + KI + 6I$ (?). Dunkle, glänzende Krystalle (ROBERTS, *Soc.* **123**, 852).

p-Toluolsulfonsäure-methylamid $C_8H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 105). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 158; *C.* **1921** I, 939). F: 76°; D: 1,340 (J.). — Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid: KEY, DUTT, *Soc.* **1928**, 2039.

p-Toluolsulfonsäure-dimethylamid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfofluorid und Dimethylamin in Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 25). — Nadeln (aus Benzin). F: 86—87°. Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und heißem Alkohol, leicht in Äther, ziemlich leicht in heißem Benzin, sehr schwer in Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-äthylamid $C_9H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 105). *B.* Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonamid mit äthylschwefelsaurem Natrium und wasserfreiem Natriumcarbonat auf 180—200° (BAYER & Co., D.R.P. 346810; *C.* **1922** II, 1136; *Frdl.* **13**, 1103). — Triklin pedial (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 160; *C.* **1921** I, 939). F: 64° (J.). Im Vakuum destillierbar (B. & Co.). D: 1,307 (J.). — Überführung in Harze durch Kondensation mit Formaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 359676; *C.* **1923** II, 340; *Frdl.* **14**, 639.

p-Toluolsulfonsäure-methyläthylamid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-methylamid mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 67). — Dickflüssiges Öl. Kp_5: 168°.

p-Toluolsulfonsäure-diäthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 105). Tafeln (aus Alkohol + Äthylacetat). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 162; *C.* **1921** I, 939). F: 59°. D^{15}: 1,230.

p-Toluolsulfonsäure-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-amid, [β-p-Toluolsulfamino-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{19}H_{19}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonamid mit [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther in alkoh. Kalilauge (DE MONTMOLLIN, MATILE, *Helv.* **12**, 871). — Krystalle. F: 116°.

N-[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-N-[β-äthoxy-butyl]-p-toluolsulfonamid $C_{25}H_{31}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}^{CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5}_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7}$. *B.* Beim Erhitzen von [β-p-Toluolsulfamino-äthyl]-β-naphthyl-äther mit α-Chlor-β-äthoxy-butan (H **1**, 372) in alkoh. Kalilauge auf 110° unter Druck (DE MONTMOLLIN, MATILE, *Helv.* **12**, 871). — Krystalle (aus Eisessig). F: 137°.

p-Toluolsulfonsäure-oxymethylamid, N-Oxymethyl-p-toluolsulfonamid, N-Methylol-p-toluolsulfonamid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bei ca. 70° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 403718; *C.* **1925** I, 440; *Frdl.* **14**, 407). — Nadeln. F: 137°. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung. — Spaltet beim Erhitzen oder beim Auflösen in Alkalien Formaldehyd ab.

N-Acetyl-p-toluolsulfonamid, N-p-Toluolsulfonyl-acetamid $C_9H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonamid mit Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 466519; *C.* **1929** I, 3143; *Frdl.* **16**, 378). — Nadeln. F: 139°.

Di-p-toluolsulfonylderivat des β-[ω-Methyl-guanidino]-äthylalkohols $C_{18}H_{23}O_5N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Schütteln von β-[ω-Methyl-guanidino]-äthylalkohol (E II 4, 730) mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge (FROMM, *A.* **442**, 141; vgl. FR., FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 165). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 168° und schmilzt bei 185°.

p-Toluolsulfaminoessigsäure, p-Toluolsulfonyl-glycin $C_9H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 106; E I 27). *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonamid mit Chloressigsäure in 2n-Natronlauge (SCHROETER, *Z. ang. Ch.* **39**, 1460; D.R.P. 491292; *C.* **1930** I, 3485; *Frdl.* **16**, 2937). — F: 148°. — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Chloracetylchlorid wird p-Toluolsulfochlorid abgespalten.

p-Toluolsulfonyl-glycylchlorid $C_9H_{10}O_3NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-glycin mit Thionylchlorid auf 45—50° (SCHOENHEIMER, *H.* **154**, 217). — Krystalle.

p-Toluolsulfonyl-glycyl-glycin, p-Toluolsulfonyl-diglycin $C_{11}H_{14}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfonyl-glycylchlorid in Benzol auf eine Lösung von Glycin in 0,5n-Natronlauge (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 217). Man versetzt eine Lösung von Glycin in wenig Natronlauge langsam mit p-Toluolsulfonyl-glycin-azid (s. u.) und 25%iger Natronlauge, filtriert und säuert die Reaktions-Lösung unter Kühlung mit konz. Salzsäure an (SCH., *H.* **154**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 178,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 55° Glycylglycin (SCH., *H.* **154**, 221).

p-Toluolsulfonyl-glycyl-dl-alanin $C_{12}H_{16}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus dl-Alanin und p-Toluolsulfonyl-glycin-azid (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 211). — Prismen (aus Wasser). F: 167° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 50—55° Glycyl-dl-alanin (SCH., *H.* **154**, 222).

p-Toluolsulfonyl-glycyl-dl-leucin $C_{15}H_{22}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht analog den vorangehenden Verbindungen aus dl-Leucin und p-Toluolsulfonyl-glycin-azid (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 212). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 87°, wasserfrei bei 81—82° (korr.). Die wasserfreie Substanz ist etwas hygroskopisch. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, Benzol und Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 50—55° Glycyl-dl-leucin (SCH., *H.* **154**, 223).

p-Toluolsulfonyl-glycin-hydrazid $C_9H_{13}O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-glycin-äthylester (E I 11, 27) und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

p-Toluolsulfonyl-glycin-azid $C_9H_{10}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydrazids mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei ca. 30° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 210). — Blättchen. — In wäßr. Lösung unbeständig. Einw. auf Aminosauren s. in den vorangehenden Artikeln.

p-Toluolsulfonyl-sarkosylchlorid $C_{10}H_{12}O_3NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-sarkosin (E I 28) mit Thionylchlorid auf 40—45° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 220). — Krystallinisch.

p-Toluolsulfonyl-sarkosyl-l(+)-alanin $C_{13}H_{18}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Alanin in 2n-Natronlauge und p-Toluolsulfonyl-sarkosylchlorid in Benzol (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (korr.). $[\alpha]_D^{18}$: 7,1° (Alkohol; p = 7). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

N-Glykoloyl-p-toluolsulfonamid $C_9H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Diazomalonsäure-mono-p-toluolsulfonylamid (S. 59) mit Wasser auf dem Wasserbad (CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] **112**, 79). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. Löslich in verd. Alkalien. — Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in p-Toluolsulfonamid und Glykolsäure gespalten.

Inaktive α-p-Toluolsulfamino-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-dl-alanin $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 28). *B.* Aus den Kalium- oder Natriumsalzen des p-Toluolsulfonamids und der α-Brom-propionsäure in siedendem Alkohol (SCHROETER, *Z. ang. Ch.* **39**, 1460; D.R.P. 491292; *C.* **1930** I, 3485; *Frdl.* **16**, 2937). — F: 138°.

p-Toluolsulfonyl-[l(+)-alanin]-äthylester $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 28). $[\alpha]_{578}^{19}$: +7,2°, —1,9° und —9,6° (Tetrachloräthan; p = 5, 20 und 37) (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1556); $[\alpha]_{578}^{20}$: —33,6°, —31,5° und —28,7° (Alkohol; p = 3,9, 23 und 43—62). Rotationsdispersion von Lösungen in Tetrachloräthan und Alkohol: FR., RH.

p-Toluolsulfonyl-dl-alanin-äthylester $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von p-Toluolsulfonyl-dl-alanin (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 212). — Nadeln (aus Benzol). F: 68°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser.

p-Toluolsulfonyl-[l(+)-alanin]-amid $C_{10}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Aufbewahren einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von p-Toluolsulfonyl-[l(+)-alanin]-äthylester in Alkohol (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213°. $[\alpha]_{578}^{21}$: —13,0°, —15,4° und —18,3° (Pyridin; p = 1,7, 5,7 und 11); Rotationsdispersion in Pyridin: FR., RH., *B.* **57**, 1556. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln.

p-Toluolsulfonyl-dl-alanyl-glycin $C_{12}H_{16}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog p-Toluolsulfonyl-glycyl-dl-alanin (S. 57) aus p-Toluolsulfonyl-dl-alanin-azid und Glycin (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 214). — Prismen (aus Wasser). F: 147° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 55° erhält man dl-Alanylglycin (SCH., *H.* **154**, 223).

p-Toluolsulfonyl-[l(+)-alanyl]-l(—)-leucin $C_{16}H_{24}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-[l(+)-alanin] (E I 28) mit Thionylchlorid auf 45—50° und Umsetzen des in Benzol gelösten Chlorids mit l(—)-Leucin in 2n-Natronlauge (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 219). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,5° (Alkohol; p = 5,7). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 65° [l-Alanyl]-l-leucin (E II 4, 867) (SCH., *H.* **154**, 224).

p-Toluolsulfonyl-dl-alanin-hydrazid $C_{10}H_{15}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-dl-alanin-äthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 213). — Prismen (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

p-Toluolsulfonyl-dl-alanin-azid $C_{10}H_{12}O_3N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydrazids mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 214). — Krystalle.

α-p-Toluolsulfamino-isobuttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 711). — Nadeln (aus Wasser). F: 147°. — Wird bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode vollständig zerstört.

p-Toluolsulfonyl-dl-leucin-äthylester $C_{15}H_{23}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von nicht näher beschriebenem p-Toluolsulfonyl-dl-leucin in Alkohol (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 215). — Prismen (aus Benzol). F: 83,5°. Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

p-Toluolsulfonyl-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{22}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid in Äther auf dl-Leucylglycin in Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **176**, 215). Beim Erwärmen von nicht näher beschriebenem p-Toluolsulfonyl-dl-leucin mit Thionylchlorid auf 45—50° und Umsetzen des in Benzol gelösten Chlorids mit Glycin in 0,5n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 218). Durch Umsetzung von p-Toluolsulfonyl-dl-leucin-azid mit Glycin in Natronlauge und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure unter Kühlung (SCH., *H.* **154**, 216). — Tafeln (aus Chloroform), Krystalle (aus Essigester). F: 120° (A., M.), 121,5° (korr.) (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und heißem Essigester, sehr schwer in

Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser (A., M.; vgl. SCH.). — Ist gegen 1 n-Alkalilauge bei 37° beständig (A., M., *H.* 176, 208). Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 55° dl-Leucyl-glycin (SCH., *H.* 154, 224).

p-Toluolsulfonyl-dl-leucin-hydrazid $C_{13}H_{21}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-dl-leucin-äthylester und Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad oder in Äther + Alkohol bei Zimmertemperatur (SCHÖNHEIMER, *H.* 154, 215, 216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Wasser.

p-Toluolsulfonyl-dl-leucin-azid $C_{13}H_{18}O_3N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO\cdot N_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrazid und Natriumnitrit in verd. Essigsäure (SCHÖNHEIMER, *H.* 154, 216). — Krystalle. Zersetzt sich rasch.

Rechtsdrehende α-p-Toluolsulfamino-tert.-butylessigsäure[1]**, p-Toluolsulfonylderivat des linksdrehenden Pseudoleucins** $C_{13}H_{19}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Alkali auf linksdrehendes Pseudoleucin (E II 4, 884) (KNOOP, OKADA, *Pflügers Arch. Physiol.* 201, 5; *C.* 1924 I, 796). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238°. $[\alpha]_D$: +47,8° (Alkohol).

p-Toluolsulfonyl-[l(+)-asparaginsäure] $C_{11}H_{13}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit 2n-Natronlauge bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2407). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Gibt das Wasser im Vakuum bei 60° ab. Schmilzt wasserfrei bei 139—140°. Ist in wäßr. Lösung schwach rechtsdrehend.

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf l(+)-Asparaginsäure-diäthylester in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2407). — Krystalle (aus verd. Methanol oder aus Ligroin). F: 79°. D^{20}: 1,230 (unterkühlt); D^{100}: 1,152 (FR., N., *B.* 58, 2405). $[\alpha]_{546}^{20}$: —13,65°; $[\alpha]_{546}^{100}$: —9,45° (unverdünnt); $[\alpha]_{546}^{22}$: —20,4°, —19,4° und —18,3° (Pyridin; p = 11, 26 und 47); $[\alpha]_{546}^{18}$: —20,8° (Pyridin; p = 36), +3,6°, +5,2° und +6,2° (Ameisensäure; p = 26, 51 und 58), +37,2°, +32,4° und +24,8° (Tetrachloräthan; p = 9,8, 24 und 44). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und von Lösungen in Pyridin, Ameisensäure und Tetrachloräthan: FR., N.

Dichlorid $C_{11}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(COCl)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf p-Toluolsulfonyl-[l(+)-asparaginsäure] anfangs bei 0°, später bei 40° (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2408). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 96—97°.

p-Toluolsulfonyl-[l(—)-asparagin] $C_{11}H_{14}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem p-Toluolsulfochlorid in Äther auf Asparagin in 1 n-Natronlauge (BERLINGOZZI, *G.* 57, 819). — Nadeln. F: 175°. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +6,8° (Wasser; p = 4).

p-Toluolsulfonyl-[l(+)-glutaminsäure] $C_{12}H_{15}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 29 als N-p-Toluolsulfonyl-d-glutaminsäure beschrieben). Zur Bildung aus l(+)-Glutaminsäure („d-Glutaminsäure") und p-Toluolsulfochlorid vgl. KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 205; HARINGTON, MOGGRIDGE, *Soc.* 1940, 709. — Nadeln (aus Alkohol + Toluol), Prismen (aus Essigester). F: 135° (K., OE.), 131° (H., M.). $[\alpha]_D$: +17,3° (Alkohol; c = 3) (MERZ, Priv.-Mitt.), +22° (Essigester; c = 1) (H., M.).

Diäthylester $C_{16}H_{23}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von p-Toluolsulfonyl-[l(+)-glutaminsäure] oder aus [l(+)-Glutaminsäure]-diäthylester-hydrochlorid und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Magnesiumoxyd in Wasser + Äther (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 205). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 77—78°. Die Drehung ist äußerst gering.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-[l(+)-glutaminsäure] $C_{13}H_{17}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von p-Toluolsulfonyl-[l(+)-glutaminsäure] mit überschüssigem Methyljodid und 2n-Natronlauge bei 70° in einer Druckflasche (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 207). — Krystalle (aus Alkohol + Toluol). F: 131—132°. $[\alpha]_D$: —14,6° (Alkohol; c = 6). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Rohr das Hydrochlorid der l(+)-Methylglutaminsäure.

Diazomalonsäure-mono-p-toluolsulfonylamid $C_{10}H_9O_5N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\vdots N)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3939) durch spontane Umlagerung (CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] 112, 66, 77, 78). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und Benzol. — Beim Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt, wahrscheinlich infolge Zersetzung, auf 144° (C., K., *J. pr.* [2] 112, 78). Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad N-Glykoloyl-p-toluolsulfonamid (S. 58) (C., K., *J. pr.* [2] 112, 79). Bei vorsichtigem Erwärmen

[1]) Inaktive Form s. E I 29.

mit Toluol, Xylol oder hochsiedendem Ligroin bildet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ oder $C_{19}H_{18}O_8N_4S_2$ (gelbliche Krystalle aus Alkohol; F: 192° [Zers.]; gibt ein gelbes, hygroskopisches Ammoniumsalz), die durch 20%ige Salzsäure bei 160—170° in p-Toluolsulfonsäure, ein nicht näher untersuchtes, in Säuren unlösliches Öl und geringe Mengen einer bei 230° schmelzenden, stickstoffhaltigen Substanz gespalten wird (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 67, 80). Gibt mit Alkalien und Ammoniak saure und neutrale Salze der 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 78).

Diazomalonsäure-methylester-p-toluolsulfonylamid $C_{11}H_{11}O_5N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. Nr. 3939) durch spontane Umlagerung (CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] **112**, 73). — Gelbe, etwas grünstichige Prismen (aus Methanol). F: 83°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in warmem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Alkalien, etwas löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit Toluol nicht verändert, beim Kochen mit Toluol und Kupferpulver langsam zersetzt (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 68). Gibt beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung, mit wäßr. Ammoniak oder mit Piperidin in Alkohol Salze des 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 75).

Diazomalonsäure-äthylester-p-toluolsulfonylamid $C_{12}H_{13}O_5N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3939) durch spontane Umlagerung (CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] **112**, 76). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. — Verhält sich gegen Natriumäthylat-Lösung, Ammoniak und Piperidin analog der vorangehenden Verbindung (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 77). Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge und vorsichtigen Ansäuern 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 78). Liefert beim Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 75° 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid, das sich beim Kochen mit Alkohol in 1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-[p-toluolsulfonyl-amid] umlagert (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 81). Beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht das Dihydrazinsalz des 1-Amino-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-[p-toluolsulfonyl-amids] (C., K., *J. pr.* [2] **112**, 82).

N-p-Toluolsulfonyl-äthylendiamin $C_9H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von N'-p-Toluolsulfonyl-N-carbäthoxy-äthylendiamin mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* **1929**, 50). — Nadeln (aus Benzol). F: 121°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Chloroform und Benzol.

N'-p-Toluolsulfonyl-N-carbäthoxy-äthylendiamin $C_{12}H_{18}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. einer äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid auf eine alkal. Lösung von N-Carbäthoxy-äthylendiamin (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* **1929**, 50). — Krystalle (aus Äther). F: 66°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 107). Prismen (aus Alkohol). F: 162—163° (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 235).

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 235). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 167—168°.

2.3-Di-p-toluolsulfamino-butan, N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-2.3-butylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2.3-Diamino-butan[1]) erhielten MORGAN, HICKINBOTTOM (*J. Soc. chem. Ind.* **43**, 310 T; *C.* **1925** I, 43) als höchstschmelzenden Anteil Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 178—179°.

1.6-Di-p-toluolsulfamino-hexan, N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.6-Dibrom-hexan und p-Toluolsulfonamid in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge, neben N-p-Toluolsulfonyl-hexamethylenimin (MÜLLER, SAUERWALD, *M.* 48, 524, 729). — Krystalle (aus Benzol). F: 151,4° (korr.; nach vorhergehendem Sintern). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° 1.6-Diamino-hexan.

Inaktive δ-Benzamino-α-p-toluolsulfamino-n-valeriansäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nδ-benzoyl-dl-ornithin $C_{19}H_{22}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Nδ-Benzoyl-dl-ornithin (E II **9**, 192) in 2n-Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid in Äther (STEIB, *H.* **155**, 281). — Nadeln (aus Essigester). F: 183°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Aceton. — Gibt mit Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-Nδ-benzoyl-dl-ornithin.

[1]) Vgl. dazu E II **9**, 188 Anm.

Inaktive δ-Amino-α-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-dl-ornithin $C_{13}H_{20}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-Nδ-benzoyl-dl-ornithin durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol oder besser durch längeres Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad (STEIB, *H.* 155, 284, 285). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 214—219°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — $C_{13}H_{20}O_4N_2S + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 224°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Inaktive δ-Benzamino-α-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-Nδ-benzoyl-dl-ornithin $C_{20}H_{24}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Nα-p-Toluolsulfonyl-Nδ-benzoyl-dl-ornithin mit Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad (STEIB, *H.* 155, 282). — Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig und Essigester, leicht löslich in Methanol und Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol oder besser bei längerem Erwärmen mit Barytwasser Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-dl-ornithin.

Inaktive α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-δ-guanidino-n-valeriansäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-dl-arginin $C_{14}H_{22}O_4N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Nα-p-Toluolsulfonyl-Nα-methyl-dl-ornithin durch Einw. von Cyanamid oder besser durch längeres Aufbewahren mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 1n-Natronlauge (STEIB, *H.* 155, 286). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 268°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Natronlauge, leicht in verd. Säuren. — Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr bei 85° entsteht Nα-Methyl-dl-arginin (ST., *H.* 155, 288).

Inaktive α-Benzamino-δ-p-toluolsulfamino-n-valeriansäure, Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin $C_{19}H_{22}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Nα-Benzoyl-dl-ornithin (E II 9, 191) in verd. Natronlauge und p-Toluolsulfochlorid in Äther, neben 1-p-Toluolsulfonyl-3-benzamino-piperidon-(2) (Syst. Nr. 3427) (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 83). Bei kurzem Kochen von 1-p-Toluolsulfonyl-3-benzamino-piperidon-(2) mit ca. 15%iger Natronlauge (TH., K., F., *H.* 124, 84). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, leicht in kaltem Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in Essigester und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad, Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nδ-methyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin.

Inaktive α-Amino-δ-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure, Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nδ-methyl-dl-ornithin $C_{13}H_{20}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der folgenden Verbindung mit waßrig-alkoholischer Salzsäure (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 86). — Plättchen (aus Wasser). Erweicht bei 230° und zersetzt sich bei 245° (unkorr.). Löst Kupferhydroxyd beim Kochen der wässr. Lösung mit tiefblauer Farbe. — $C_{13}H_{20}O_4N_2S + HCl$. Plättchen. F: 228°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in konz. Salzsäure.

Inaktive α-Benzamino-δ-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure, Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nδ-methyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin $C_{20}H_{24}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin und Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge, zuletzt auf dem Wasserbad (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 85). — Nadeln (aus Eisessig oder 50%igem Alkohol). F: 188—189°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure zu Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nδ-methyl-dl-ornithin verseift. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 50—60° im Rohr erhält man Nδ-Methyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin (E II 9, 191) und p-Tolylmercaptan.

Inaktive ε-Amino-α-p-toluolsulfamino-n-capronsäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-dl-lysin $C_{13}H_{20}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen von Nα-p-Toluolsulfonyl-Nε-benzoyl-dl-lysin mit 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad (STEIB, *H.* 155, 296). — Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Sehr schwer löslich in verd. Ammoniak, löslich in verd. Alkalien.

Inaktive ε-Benzamino-α-p-toluolsulfamino-n-capronsäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-Nε-benzoyl-dl-lysin $C_{20}H_{24}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Nε-Benzoyl-dl-lysin (E II 9, 193) und p-Toluolsulfochlorid in Benzol (STEIB, *H.* 155, 295). — Nadeln (aus Methanol). F: 197°. Unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, kaum löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — Liefert bei 40-stdg. Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad Nα-p-Toluolsulfonyl-dl-lysin. — Natriumsalz und Bariumsalz sind sehr schwer löslich in Wasser.

Inaktive α-p-Toluolsulfamino-ε-guanidino-n-capronsäure, Nα-p-Toluolsulfonyl-ε-guanyl-dl-lysin $C_{14}H_{22}O_4N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Nα-p-Toluolsulfonyl-dl-lysin mit S-Äthyl-isothioharnstoff-

hydrobromid in verd. Natronlauge (STEIB, *H.* **155**, 297). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 149°; zersetzt sich bei 237°. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Fast unlöslich in verd. Ammoniak, schwer löslich in verd. Alkalien, leicht in Säuren. — Beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr bei 85° entsteht N^ε-Guanyl-dl-lysin (E II **4**, 858).

p-Toluolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-p-toluolsulfonamid $C_7H_8O_2NClS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl$ (H 107; E I 29). — Natriumsalz $NaC_7H_7O_2NClS + 3H_2O$ (Chloramin T, Chloramin Heyden, Aktivin, Mianin). Zur Konstitution vgl. CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1927**, 189, 190; vgl. a. SOPER, *Soc.* **125**, 1900; SCHIEMANN, NOVÁK, *Z. ang. Ch.* **40**, 1033. — *Darstellung* aus p-Toluolsulfonamid durch Chlorierung in Kalkmilch und Umsetzung des entstandenen Calciumsalzes mit Natriumchlorid: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 461637; *C.* **1929** I, 1047; *Frdl.* **16**, 379; durch Chlorierung in siedender wäßriger Lösung und Zerlegung des entstandenen p-Toluolsulfonsäure-dichloramids mit Natronlauge: „Esseff" Chem. Ind.- und Handels-A.G., D.R.P. 494802; *Frdl.* **16**, 381; durch Behandlung mit Chlorkalk und Umsetzung mit Soda oder Natriumsulfat: I. G. Farbenind., D.R.P. 514802; *Frdl.* **16**, 380. Zur technischen Darstellung vgl. a. J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 275; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 3 [New York 1949], S. 670. Herstellung haltbarer Präparate durch Vermischen mit wasserfreiem Natriumcarbonat oder Natriumacetat: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 402983; *C.* **1925** I, 440; *Frdl.* **14**, 406. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Methanol: DIETZEL, TÄUFEL, *Apoth.-Ztg.* **44**, 992; *C.* **1929** II, 2224; in Alkohol: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2605. Löslich in ca. 6 Tln. Wasser von 15° (ENGFELDT, *H.* **126**, 3); in 100 g Wasser lösen sich bei 10° 12,5 g, bei 100° 300 g (SCHIEMANN, NOVÁK, *Z. ang. Ch.* **40**, 1032); die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch (E.). Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Lösung: D., T.

Wäßrige Lösungen sind im Dunkeln haltbar (ENGFELDT, *H.* **126**, 8; TARBOURIECH, *Bl. Sci. pharmacol.* **27** [1920], 271); im Sonnenlicht erfolgt rasche Zersetzung (E.); bei langem Aufbewahren einer wäßr. Lösung am Licht bilden sich p-Toluolsulfonamid, p-Sulfamid-benzoesäure und andere Produkte (DIETZEL, TÄUFEL, *Apoth.-Ztg.* **44**, 989, 991; *C.* **1929** II, 2225). Bei 3-stdg. Kochen einer 10%igen wäßrigen Lösung erfolgt keine Veränderung (SCHIEMANN, NOVÁK, *Z. ang. Ch.* **40**, 1032). Zur Haltbarkeit im festen und gelösten Zustand vgl. SOPER, *Soc.* **125**, 1907, 1908; DIETZEL, TÄUFEL; K. BÖTTGER, W. BÖTTGER, *Fr.* **70**, 225; vgl. ferner AUFRECHT, *Pharm. Ztg.* **68**, 765, 839; *C.* **1924** I, 765, 2800; THOMANN, *C.* **1927** I, 2219; EISENSCHIMMEL, *C.* **1927** II, 1408. Beim Fällen der wäßr. Lösung mit Säuren erfolgt Disproportionierung zu p-Toluolsulfonamid und N.N-Dichlor-p-toluolsulfonamid (CHATTAWAY, *Soc.* **87** [1905], 146; SOPER, *Soc.* **125**, 1899; SCHIEMANN, NOVÁK, *Z. ang. Ch.* **40**, 1032; vgl. DIETZEL, TÄUFEL, *Apoth.-Ztg.* **44** [1929], 990). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl + H_2O \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + HOCl$ in angesäuerten wäßrigen Lösungen bei 25°: SOPER, *Soc.* **125**, 1905, 1910; vgl. S., SMITH, *Soc.* **1928**, 139. Abhängigkeit der Oxydationswirkung vom p_H: D., T., *Apoth.-Ztg.* **44**, 990; *C.* **1929** II, 2224. Die neutrale wäßrige Lösung wirkt auf Quecksilber nicht ein; beim Ansäuern erfolgt sofort Lösung (SCH., N.). Chloramin T oxydiert Natriumarsenit in alkal. Lösung unter Abspaltung von Ammoniak zu Natriumarsenat (GUTMANN, *Fr.* **65**, 250). Gemische mit Alkalijodiden wirken in wäßriger oder essigsaurer Lösung jodierend auf organische Verbindungen und führen z. B. Phenol und Salicylsäure in 2.4.6-Trijod-phenol, 2-Nitro-phenol in 4-Jod-2-nitro-phenol oder bei energischer Einw. in 4.6-Dijod-2-nitro-phenol über (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2707, 2710, 2711). In analoger Weise lassen sich Phenol und Salicylsäure durch Behandlung mit Chloramin T und Kaliumbromid in salzsaurer Lösung in 2.4.6-Tribrom-phenol überführen (ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 859). Chloramin T reagiert mit wäßr. Ammoniak auch bei 37° nur langsam, rasch dagegen mit Ammoniumchlorid-Lösung unter Entwicklung von Stickstoff (ENGFELDT, *H.* **126**, 24). Entwickelt mit Hydrazinhydrat die berechnete Menge Stickstoff (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 909).

Alkohol geht beim Kochen mit wenig Chloramin T in Acetaldehyd über (VAN ECK, *Pharm. Weekb.* **63**, 1119; *C.* **1926** II, 2206; vgl. SCHIEMANN, NOVÁK, *Z. ang. Ch.* **40**, 1033). Beim Schütteln von Methyläthylsulfid mit einer kalten wäßrigen Lösung von Chloramin T entsteht Methyl-äthylsulfin-p-toluolsulfonylimin (S. 64) (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1053); analog verlaufen die Reaktionen mit Diäthylsulfid, $\beta.\beta'$-Dichlor-diäthylsulfid und Dibenzylsulfid (M., P., *Soc.* **121**, 1053), mit $\alpha.\alpha'$-Dichlor-dimethylsulfid (M., P., *Soc.* **123**, 1174), mit 3-Äthylmercaptomethylen-d-campher und -l-campher (E II **8**, 34) (M., P., *Soc.* **125**, 917), mit $\beta.\beta'$-Bis-[carboxymethyl-amino]-diäthylsulfid (E II **4**, 788) (CASHMORE, MCCOMBIE, *Soc.* **123**, 2888) und mit den Natriumsalzen der 3-Methylmercapto-benzoesäure (CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1927**, 193) und 3-Äthylmercapto-benzoesäure (HOLLOWAY, K., PH., *Soc.* **1928**, 3004). Beim Kochen mit 1.4-Dithian in wäßr. Alkohol erhält man höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes 1.4-Dithian-bis-p-toluolsulfonylimid (Syst. Nr. 2668) (BELL, BENNETT, *Soc.* **1928**, 92; vgl. MANN, POPE, *Soc.* **121**,

1054). Zur oxydierenden Wirkung von Chloramin T auf Aminosäuren (E I 29) vgl. ENGFELDT, *H.* **126**, 11. Chloramin T gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in Ammoniak und Natronlauge Azidobenzol; reagiert analog mit o- und p-Toluoldiazoniumchlorid (Rhein. Kampfer-Fabr., D.R.P. 456857; *C.* **1928** I, 3111; *Frdl.* **16**, 452). Liefert mit Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin (E II 4, 984) in siedendem Aceton Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin-p-toluolsulfonylimin (S. 67) (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1758). Beim Kochen mit Triphenylarsin in Wasser erhält man eine Additionsverbindung aus Triphenylarsin-p-toluol-sulfonylimin $(C_6H_5)_3As:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und p-Toluolsulfonamid (Syst. Nr. 2311) (M., P., *Soc.* **121**, 1054). Eine Lösung von Chloramin T in wäßr. Aceton oxydiert Butyldichlorarsin (E II 4, 982) zu Butylarsonsäure, p-Tolyldichlorarsin zu p-Tolylarsonsäure, Diphenylchlorarsin zu Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$, 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin (vgl. E I **27**, 672) zu Phenarsazinsäure $HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}AsO \cdot OH$ (Syst. Nr. 4720) (BURTON, GIBSON, *Soc.* **125**, 2276). — Greift Kohlenhydrate und Fette im allgemeinen nicht an (E., *H.* **126**, 11; vgl. dazu MARGOSCHES, FRISCHER, *Ch. Z.* **51**, 519; *C.* **1927** II, 1219); in verd. Natronlauge gelöste Glucose wird durch Chloramin T bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad unter Bildung von Ameisensäure oxydiert (BERNHAUER, SCHÖN, *Bio. Z.* **202**, 159).

Über pharmakologisches Verhalten, bactericide Wirkung und Anwendung als Wunddesinficiens vgl. E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 623; vgl. ferner z. B. zum pharmakologischen Verhalten GOLDSTEIN, *Dtsch. med. Wschr.* **51**, 153; *C.* **1925** I, 1621; CAECKENBERGHE, *Ber. Physiol.* **33**, 233; *C.* **1926** I, 3243; zur bactericiden Wirkung: SCHNEGG, TRAUTWEIN, *C.* **1924** II, 1030; LÜERS, WEINFURTNER, *Wschr. Brau.* **43**, 45; *C.* **1926** I, 2123; DIETZEL, SCHLEMMER, *Ar.* **1928**, 176—186.

Farbreaktionen mit Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, α-Naphthol, β-Naphthol und ähnlichen Verbindungen in Wasser und in wäßr. Ammoniak-Lösungen: BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 404; *C.* **1920** II, 425; ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 859. Die 2%ige wäßrige Lösung gibt mit Anilin eine schwache violette Färbung (ENGFELDT, *H.* **126**, 7; R., ST.). Entfärbt Indigodisulfonsäure-Lösung (E.); Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: KRAIS, METES, *Z. ang. Ch.* **38**, 1045. Farbreaktionen mit Morphin und Apomorphin: R., ST. Chloramin T gibt mit Xanthinderivaten die Murexid-Reaktion (R., ST., *Apoth.-Ztg.* **41**, 858). Jodometrische Bestimmung des wirksamen Chlors: HEATH, *C.* **1924** II, 2415. Über Anwendung von Chloramin T in der Analyse vgl. F. J. WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. IV [New York 1948], 316; vgl. ferner z. B. PAUL, DIETZEL, WAGNER, *Ar.* **1926**, 507; ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **41**, 858; *C.* **1926** II, 1675; NOLL, *Ch. Z.* 48 [1924], 845; *C.* **1924** II, 1990; VAN ECK, *Pharm. Weekb.* **63**, 1119; *C.* **1926** II, 2206; JUNGMICHL, HACKL, *C.* **1926** II, 2618; RUPP, *Fr.* **73**, 51; RUPP, LEWY, *Fr.* **77**, 1; HINTON, MACARA, *Analyst* **52**, 668; *C.* **1928** I, 1468; vgl. a. K. BÖTTGER, W. BÖTTGER, *Fr.* **70**, 225.

Magnesiumsalz. Krystalle (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 422076; *C.* **1926** I, 2840; *Frdl.* **15**, 274). Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 50 Tln. Wasser; in der Wärme etwas leichter löslich (WOBBE, *Ar.* **1925**, 539). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Phenolphthalein neutral (Chem. Fabr. v. H.). Über medizinische Anwendung (Septamid) vgl. WOBBE; WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 399. Haltbarkeit: THOMANN, *C.* **1927** I, 2219. — Kupferamminsalz. Blaue Krystalle (FAHLBERG, LIST & Co., D.R.P. 494506; *C.* **1930** II, 307; *Frdl.* **16**, 377). — Zinkamminsalz. Blättchen (FAHLBERG, LIST & Co.). — Cadmiumsalz $Cd(C_7H_7O_2NClS)_2 + 6H_2O$. Löslich in 50 Tln. Wasser; reagiert gegen Phenolphthalein neutral (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 462945; *C.* **1929** I, 1026; *Frdl.* **16**, 2582). — Cadmiumamminsalz. Krystallinischer Niederschlag (FAHLBERG, LIST & Co.). — Quecksilbersalz $Hg(C_7H_7O_2NClS)_2$. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 462945).

p-Toluolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-p-toluolsulfonamid, Dichloramin T $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ (H 107; E I 29). Darstellung durch Behandlung von p-Toluolsulfonamid mit überschüssigem Chlorkalk in essigsaurer Lösung: SOPER, *Soc.* **125**, 1909; ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 993; vgl. a. R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 3 [New York 1949], S. 671. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Methanol: DIETZEL, TÄUFEL, *Apoth.-Ztg.* **44**, 992; *C.* **1929** II, 2224; in Alkohol: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2607. Löslichkeit in Wasser bei 25°: $3{,}42 \times 10^{-4}$ Mol/l (SOPER, *Soc.* **125**, 1903); Löslichkeit in verd. Salzsäure, verd. Schwefelsäure und wäßr. unterchloriger Säure: So., *Soc.* **125**, 1903, 1905, 1906; in 20%iger Essigsäure: $6{,}343 \times 10^{-4}$ Mol/l (So., SMITH, *Soc.* **1928**, 142); in wäßr. Lösungen von p-Toluolsulfonamid: So., *Soc.* **125**, 1903; in wäßr. Lösungen von Acetanilid: SOPER, *Soc.* **127**, 99, 102. — Gleichgewicht mit N-Chlor-p-toluolsulfonamid, p-Toluolsulfonamid und unterchloriger Säure in verd. Salzsäure und Schwefelsäure bei 25°: So., *Soc.* **125**, 1903, 1905, 1910; in 20%iger Essigsäure bei 25°: So., SM., *Soc.* **1928**, 139. Wird beim Kochen mit Titan(III)-chlorid in verd. Salzsäure im Kohlendioxydstrom quantitativ reduziert (BLACK, HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2532). Reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung der berechneten Menge Stickstoff (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 909). Einw. auf Acetanilid in wäßr. Lösung: SOPER, *Soc.* **1928**, 99, 102. Gibt mit 2-Brom-4-jod-anilin in salzsaurer Lösung 6-Chlor-2-brom-

4-jod-anilin (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). Eine Lösung von Dichloramin T und Natriumjodid in Eisessig führt Anilin je nach den Mengenverhältnissen in 4-Jod-anilin oder in 2.4.6-Trijod-anilin über und gibt mit Acetanilid 4-Jod-acetanilid (BR., O., R.); über Jodierung von Halogen- und Nitroderivaten des Anilins vgl. BR., O., R. — Pharmakologisches Verhalten: FANTUS, SMITH, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 271; *C.* **1920** I, 512. Bactericide Wirkung: VAN CAECKENBERGHE, *Ber. Physiol.* **33**, 233; *C.* **1926** I, 3243. Anwendung als Antisepticum: SALKIN, *C.* **1924** II, 1828; TARBOURIECH, *Bl. Sci. pharmacol.* **27** [1920], 274. — Farbreaktionen mit Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, α- und β-Naphthol in Dichloräthylen: BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 406; *C.* **1920** II, 425. Jodometrische Bestimmung des wirksamen Chlors: HEATH, *C.* **1924** II, 2415.

p-Toluolsulfonsäure-bromamid, N-Brom-p-toluolsulfonamid $C_7H_8O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHBr$ (H 108). *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Behandlung von p-Toluolsulfonamid mit überschüssigem Brom in Wasser und Zerlegung des entstandenen N.N-Dibrom-p-toluolsulfonamids mit Kalilauge (vgl. H 108) bei Zimmertemperatur (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2712). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von 1,5 Mol Brom auf p-Toluolsulfonamid in Kalkmilch und nachfolgenden Umsetzung mit Natriumbromid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 461637; *C.* **1929** I, 1047; *Frdl.* **16**, 379). — Ein Gemisch aus dem Kaliumsalz und Kaliumjodid führt Phenol und Salicylsäure in wäßr. Lösung in 2.4.6-Trijod-phenol über (R., *Soc.* **123**, 2708).

p-Toluolsulfonsäure-jodamid, N-Jod-p-toluolsulfonamid $C_7H_8O_2NIS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NHI$. — Kaliumsalz $KC_7H_7O_2NIS$. *B.* Bei der Einw. von Jod und starker Kalilauge auf p-Toluolsulfonamid in Wasser oder wäßr. Kaliumjodid-Lösung (ROBERTS, *Soc.* **123**, 850, 851). Gleicht dem Kaliumsalz des N-Jod-benzolsulfonamids (S. 28); ist in Wasser leichter löslich als dieses.

Di-p-toluolsulfonyl-amin $C_{14}H_{15}O_4NS_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_2NH$ (H 108). Einw. auf Phenylmagnesiumbromid: GILMAN, VERNON, *R.* **48**, 746.

Methylbenzylketoxim-p-toluolsulfonat, Phenylacetonoxim-p-toluolsulfonat $C_{16}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylbenzylketoxim und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin unter Eiskühlung (NEBER, v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 113, 122). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 78°. Unlöslich in Wasser. — Zerfließt beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen, zu einem Öl, das an der Luft Wasser aufnimmt und in das p-toluolsulfonsaure Salz des Acetylbenzylamins übergeht (N., v. F., *A.* **449**, 113, 123). Gibt bei längerer Einw. von absol. Alkohol p-toluolsulfonsaures Benzylamin (N., v. F., *A.* **449**, 112, 123). Liefert beim Schütteln mit alkoh. Kalilauge Kalium-p-toluolsulfonat und α-Amino-α-phenyl-acetondiäthylacetal, das durch Ansäuern der vom Kalium-p-toluolsulfonat abfiltrierten Lösung mit Essigsäure als Acetat erhalten wird und beim weitgehenden Eindampfen der Lösung oder Versetzen mit Sodalösung an der Luft in 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin übergeht (N., v. F., *A.* **449**, 114, 118, 124, 126); reagiert analog, aber langsamer, mit Kaliummethylat-Lösung unter Bildung von Kalium-p-toluolsulfonat und α-Amino-α-phenyl-aceton-dimethylacetal (N., v. F., *A.* **449**, 130).

[α-Methyl-(2-nitro-benzyl)-ketoxim]-p-toluolsulfonat, [α-2-Nitro-phenylaceton-oxim]-p-toluolsulfonat $C_{16}H_{16}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEBER, v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 131). — Krystalle (aus Methanol). F: 109°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[2-nitro-phenyl]-3.6-dihydro-pyrazin (N., v. FR., *A.* **449**, 132).

Benzylaceton-oxim-p-toluolsulfonat $C_{17}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (NEBER, UBER, *A.* **467**, 63). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 62°. — Liefert mit absol. Alkohol beim Aufbewahren oder beim Erwärmen p-toluolsulfonsaures β-Phenäthylamin (N., U., *A.* **467**, 65). Bei längerem Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak entstehen die p-Toluolsulfonate des Acetamidins und des N-β-Phenäthylacetamidins (N., U., *A.* **467**, 70).

Dibenzylketoxim-p-toluolsulfonat $C_{22}H_{21}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot N:C(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (NEBER, UBER, *A.* **467**, 59). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 80°. — Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol p-toluolsulfonsaures Benzylamin (N., U., *A.* **467**, 61).

Methyläthylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{10}H_{15}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Methyläthylsulfid mit einer wäßr. Lösung von Chloramin T (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1053). — Nadeln (aus Benzol). F: 133° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure p-Toluolsulfonamid.

Diäthylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{11}H_{17}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1053). — Tafeln (aus Benzol). F: 144° (korr.).

β.β'-Dichlor-diäthylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{11}H_{15}O_2NCl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(CH_2\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1052, 1053). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5° (korr.).

Dibenzylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{21}H_{21}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylsulfid und Chloramin T in wäßr. Aceton, zuletzt bei 50° (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1054). — Nadeln (aus Benzol). F: 193° (korr.).

α.α'-Dichlor-dimethylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_9H_{11}O_2NCl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Schütteln von α.α'-Dichlor-dimethylsulfid mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Chloramin T (MANN, POPE, *Soc.* **123**, 1174). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 102°.

[d-Campherylidenmethyl]-äthyl-sulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{20}H_{27}O_3NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(C_2H_5)\cdot CH:C\begin{matrix}\\ |\\ OC\end{matrix}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Äthylmercaptomethylen-d-campher (E II 8, 34) und Chloramin T in siedendem wäßrigem Alkohol (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 917). — Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 172° (Zers.). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +118,6° (Chloroform; c = 7,5); Rotationsdispersion in Chloroform: M., P. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther.

[l-Campherylidenmethyl]-äthyl-sulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{20}H_{27}O_3NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(C_2H_5)\cdot CH:C\begin{matrix}\\ |\\ OC\end{matrix}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 918). — Pulver. F: 172° (Zers.). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —119,3° (Chloroform; c = 7,6); Rotationsdispersion in Chloroform: M., P.

Methyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{15}H_{15}O_4NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Methylmercapto-benzoesäure und Chloramin T in siedendem waßrigem Alkohol (CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1927**, 193). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173—175°. — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonidin oder Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Beim Erhitzen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd auf 100° entstehen 3-Methylsulfon-benzoesäure und p-Toluolsulfonamid. Gibt bei kurzem Erhitzen mit konz. Salzsäure p-Toluolsulfonamid, 3-Methylmercapto-benzoesäure und 3-Methylsulfin-benzoesäure.

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Brucin in Aceton; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer löslich; aus der Mutterlauge laßt sich die rechtsdrehende Form durch Behandlung mit verd. Salzsäure und Umsetzung mit Cinchonidin gewinnen (CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1927**, 193). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. $[\alpha]_D$: —276° (Alkohol; c = 3), —255° (Pyridin; c = 3), —272° (Chloroform; c = 0,25), —260° (Äthylacetat; c = 0,4), —253° (Eisessig; c = 2). Rotationsdispersion in den genannten Lösungsmitteln: CL., K., PH. — Brucinsalz. F: 123—125°. $[\alpha]_{546,1}$: —144° (Alkohol; c = 2,5); $[\alpha]_{435,9}$: —279° (Alkohol; c = 2,5).

c) Rechtsdrehende Form. *B.* s. bei der linksdrehenden Form. — F: 172—173° (CLARKE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1927**, 194). $[\alpha]_{546,1}$: +337°; $[\alpha]_{435,9}$: +627° (Alkohol; c = 2,6). — Cinchonidinsalz. F: 204°. $[\alpha]_D^{17,5}$: +38,5° (Chloroform; c = 1,3); Rotationsdispersion in Chloroform: CL., K., PH.

Äthyl-[3-carboxy-phenyl]-sulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{16}H_{17}O_4NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:S(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Äthylmercapto-benzoesaure und Chloramin T in siedendem wäßrigem Alkohol (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 3004). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin und anschließend von Cinchonidin bzw. Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten trennen. Gibt beim Erwärmen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd 3-Äthylsulfon-benzoesäure und p-Toluolsulfonamid. Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen p-Toluolsulfonamid, 3-Äthylmercapto-benzoesäure und 3-Äthylsulfin-benzoesäure. — Strychninsalz. Nadeln (aus Methanol). F: 162—164° (H., K., PH., *Soc.* **1928**, 3003, 3006).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Brucin in Aceton + wenig Alkohol; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer löslich; aus der Mutterlauge läßt sich durch Behandlung mit Cinchonidin oder besser mit Strychnin die rechtsdrehende Form gewinnen (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 3005). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. $[\alpha]_D^{25}$: —308° (Alkohol; c = 2,8), —286° (Essigester; c = 0,9), —300°

(Chloroform; c = 1,2), —280° (Eisessig; c = 1,9), —290° (Pyridin; c = 2,6). Rotationsdispersion in den genannten Lösungsmitteln: H., K., PH., *Soc.* **1928**, 3002. — Natriumsalz. $[\alpha]^{25}_{579,0}$: + 318°; $[\alpha]^{25}_{546,1}$: +363°; $[\alpha]^{25}_{435,9}$: + 662° (Wasser; c = 1,8). — Brucinsalz. Nadeln (aus Aceton + wenig Alkohol). F: 161°. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —157°; $[\alpha]^{20}_{435,9}$: —287° (Alkohol; c = 1,1).

c) Rechtsdrehende Form. *B.* s. bei der linksdrehenden Form. — F: 150—151° (HOLLOWAY, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 3005). $[\alpha]^{25}_{579,0}$: + 323°; $[\alpha]^{25}_{546,1}$: + 373°; $[\alpha]^{25}_{435,9}$: + 689° (Alkohol; c = 2,3). — Cinchonidinsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: + 50° (Chloroform; c = 1). — Strychninsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). $[\alpha]^{25}_{546,1}$: + 152° (Alkohol; c = 1).

β.β'-Bis-[carboxymethyl-amino]-diäthylsulfin-p-toluolsulfonylimin $C_{15}H_{23}O_6N_3S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N:S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ [1]). *B.* Aus β.β'-Bis-[carboxymethyl-amino]-diäthylsulfid und Chloramin T in wäßr. Lösung (CASHMORE, MCCOMBIE, *Soc.* **123**, 2888). — Tafeln (aus Wasser). F: 172° (nach schwacher Zersetzung bei 158°). Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-hydrazid, p-Toluolsulfonyl-hydrazin $C_7H_{10}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Zusatz von mit wenig Wasser verd. Hydrazinhydrat zu einer Lösung von p-Toluolsulfochlorid in Benzol unter Kühlung (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 51). Aus p-Toluolsulfochlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 81). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112° (FR., BL.), 115° (Zers.) (BO., FRANK). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester und Pyridin, schwer in Benzol und Petroläther; leicht löslich in Säuren und Alkalien (FR., BL.). Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin das Hydrazinsalz der p-Toluolsulfinsäure (FREUDENBERG, HESS, *A.* **488**, 129). Gibt mit 1 Mol Chinon in verd. Salzsäure bei —5° bis —10° 4-p-Toluolsulfonylazo-phenol (s. u.), bei Zimmertemperatur 2'.5'-Dioxy-4-methyl-diphenyl-sulfon und (nicht näher nachgewiesenes) Phenol-diazoniumchlorid-(4) (BO., FRANK, *A.* **450**, 76, 81).

p-Toluolsulfonsäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-p-toluolsulfonylhydrazon $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-hydrazid und Aceton in 0,1 n-Salzsäure (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Sehr schwer löslich in Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-benzylidenhydrazid, Benzaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-hydrazid und Benzaldehyd in heißer wäßriger Suspension (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 52). — Stäbchen (aus Eisessig durch Wasser). F: 127—128°. Leicht löslich in Äther.

p-Chinon-mono-p-toluolsulfonylhydrazon bzw. **4-p-Toluolsulfonylazo-phenol** $C_{13}H_{12}O_3N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:O$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-hydrazid und 1 Mol Chinon in verd. Salzsäure bei —5° bis —10° (BORSCHE, FRANK, *A.* **450**, 81). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol; die heiße alkoholische Lösung zersetzt sich schnell unter Stickstoffentwicklung. — Beim Behandeln mit kalter wäßriger Natronlauge entstehen p-Toluolsulfinsäure und Phenol-diazoniumhydroxyd-(4) (nachgewiesen durch Überführung in 2.4.4'-Trioxy-azobenzol). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol p-Toluolsulfonsäure-phenylhydrazid (Syst. Nr. 2067) und andere Produkte.

O-Benzoylderivat $C_{20}H_{16}O_4N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Syst. Nr. 2112.

p-Toluolsulfonsäure-acetylhydrazid $C_9H_{12}O_3N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-hydrazid mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 52). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). F: 151°. Löslich in Eisessig, Aceton, Methanol, heißem Alkohol und Pyridin, unlöslich in Äther und Ligroin.

d-Gluconsäure-p-toluolsulfonylhydrazid $C_{13}H_{20}O_8N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus d-Gluconsäure und p-Toluolsulfonsäure-hydrazid in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 59). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 184°. $[\alpha]^{22}_{578}$: +40,5° (Pyridin; p = 4). Rotationsdispersion in Pyridin: FR., BL., *A.* **440**, 58.

Hamamelonsäure-p-toluolsulfonylhydrazid $C_{13}H_{20}O_8N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Hamamelonsäure (E II **3**, 355) und p-Toluolsulfonsäure-hydrazid beim Erwärmen in wenig Wasser auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 56). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.). $[\alpha]^{22}_{578}$: +11,3° (Pyridin; p = 3). Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, schwer in kaltem Methanol, Alkohol und Äther.

Tris-[p-toluolsulfonylhydrazid] einer „Dioxycitronensäure" $C_{27}H_{32}O_{12}N_6S_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_2 \cdot C(OH)[CO \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$ s. E II **3**, 355, Z. 2—1 v. u.

[1]) E II **4**, 788 als Verbindung $C_{15}H_{23}O_6N_3S_2$ abgehandelt.

p-Toluolsulfonsäure-nitramid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonamid beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) und konz. Schwefelsäure bei 0° (MATHEWS, *J. phys. Chem.* **24**, 113). — Krystalle (aus Toluol). F: 110°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol. Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak (M., *J. phys. Chem.* **24**, 116). — Löslichkeit der Salze in flüssigem Ammoniak: M., *J. phys. Chem.* **24**, 116. — $NH_4C_7H_7O_4N_2S$. Gelbliche Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — $KC_7H_7O_4N_2S$. Hellgelbe Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_7O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Hellblaue Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Cu(NH_3)_4](C_7H_7O_4N_2S)_2$. Dunkelblaue Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_7H_7O_4N_2S$. Gelbe Nadeln. Mäßig löslich in Wasser. — $[Ag(NH_3)_2]C_7H_7O_4N_2S$. Graue Nadeln. Mäßig löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_7O_4N_2S)_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7O_4N_2S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln. Mäßig löslich in Wasser. — $[Ni(NH_3)_6](C_7H_7O_4N_2S)_2$. Bläulichrote Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Gibt beim Erhitzen auf 170° Ammoniak ab und zersetzt sich vollständig bei 290°.

p-Toluolsulfonsäure-methylnitramid $C_8H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 159; *C.* **1921** I, 939). F: 60°. D: 1,454.

p-Toluolsulfonsäure-äthylnitramid $C_9H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$. Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 163; *C.* **1921** I, 939). F: 69°. D: 1,450.

p-Toluolsulfonsäure-azid $C_7H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Natriumazid in alkoh. Lösung (KRAEMER, Dissert. [Heidelberg 1916], S. 28). Durch Umsetzung von p-Toluolsulfonsäure-hydrazid mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (KR.; CURTIUS, KLAVEHN, *J. pr.* [2] **112**, 65). — Erstarrt in der Kälte zu Prismen vom Schmelzpunkt 22° (KR.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel (KR.). — Liefert beim Erhitzen mit Malonsäuredimethylester auf 100° unter 20 mm Druck und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriummethylat-Lösung oder bei der Einw. auf Malonsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester bzw. -äthylester (Syst. Nr. 3939), die sich spontan in die entsprechenden Ester des Diazomalonsäure-mono-p-toluolsulfonylamids (S. 59) umwandeln (C., KL., *J. pr.* [2] **112**, 66, 73, 75). Wirkt auf Methyl- oder Äthylmalonsäurediäthylester unter verschiedenen Bedingungen nicht ein (C., KL., *J. pr.* [2] **112**, 71, 84—86).

Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin-p-toluolsulfonylimin $C_{13}H_{13}O_2NCl_3SAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{:}As(CH{:}CHCl)_3$. — Hydrat $C_{13}H_{13}O_2NCl_3SAs + H_2O$, vielleicht $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot As(OH)(CH{:}CHCl)_3$. *B.* Beim Kochen von Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin (E II 4, 984) mit Chloramin T in Aceton (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1758). Tafeln (aus Benzol). F: 124°. Reagiert nicht mit Calciumcarbid. [DELITZSCH]

Substitutionsprodukte der p-Toluolsulfonsäure.

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3ClS$, Formel I (H 109; E I 29). Zersetzt sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 110° unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure, Chlorwasserstoff und anderen Produkten (MEYER, *A.* **433**, 348).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ (H 109; E I 30). Darstellung durch Chlorierung von p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Antimontrichlorid (vgl. H 109): DAVIES, *Soc.* **119**, 860. — F: 37—38°. Kp_{24}: 166° (korr.); Kp_{36}: 178° (korr.). — Bei weiterer Einw. von Chlor

I. (CH_3; Cl; SO_3H) II. (CH_3; Cl; Cl; SO_2Cl) III. (CH_3; Cl; Cl; SO_3H) IV. (CH_3; I; SO_3H) V. (CH_3; NO_2; SO_3H)

in Gegenwart von Antimontrichlorid bei 65—70° entstehen 2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und geringe Mengen 2.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und 2.3.4.5.6-Pentachlortoluol (D., *Soc.* **119**, 872). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid im Verhältnis ca. 3 : 1; bei 65—70° entstehen die beiden Isomeren im Verhältnis 2 : 1 (D., *Soc.* **119**, 861, 864).

Amid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 109). Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 861).

1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4), Benzylchlorid-p-sulfonsäure $C_7H_7O_3ClS = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (E I 30). Überführung in einen künstlichen Gerbstoff durch Kondensation mit Kresol-Paraldehyd-Harz: Höchster Farbw., D.R.P. 408871; *C.* **1925** I, 1671; *Frdl.* **14**, 637.

2.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S$, Formel II (H 109). *B.* s. S. 68 im Artikel 2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (vgl. DAVIES, *Soc.* **119**, 871, 874).

2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_3Cl_2S$, Formel III auf S. 67. *B.* Durch Hydrolyse des Chlorids (DAVIES, *Soc.* **119**, 872). — Zerfließliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bei der Destillation einer Lösung in starker Schwefelsäure mit überhitztem Wasserdampf bei 250° entsteht 2.6-Dichlor-toluol. — Natriumsalz $NaC_7H_5O_3Cl_2S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben wenig 2.5-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und 2.3.4.5.6-Pentachlor-toluol beim Leiten von Chlor in geschmolzenes 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid bei Gegenwart von Antimontrichlorid bei 65—70° (DAVIES, *Soc.* **119**, 871). — Tafeln (aus Petroläther). F: 69° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Petroläther. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 230° langsam oxydiert.

Amid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schuppen (aus Wasser). F: 191° (korr.) DAVIES, *Soc.* **119**, 872). Schwer löslich in heißem Wasser.

2-Jod-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3IS$, Formel IV auf S. 67. *B.* Aus 2-Hydroxymercuri-toluol-sulfonsäure-(4) und Jod in verd. Natriumchlorid-Lösung (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 790). Beim Behandeln von diazotierter 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumjodid (WH., E., *Am. Soc.* 48, 791). — Krystalle.

Chlorid $C_7H_6O_2ClIS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_2Cl$. F: 68,9° (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 791).

Amid $C_7H_8O_2NIS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 185° (WHITMORE, EHRENFELD, *Am. Soc.* 48, 791).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_5NS$, Formel V auf S. 67 (H 110). *B.* In ca. 70%iger Ausbeute beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit Schwefelsäure (D: 1,84) und etwas Jod auf 150° (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) (vgl. H 110) auf dem Wasserbad (HEWITT, KING, MURCH, *Soc.* **1926**, 1360). — Trennung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Arylaminsalze: KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597. Quantitative Bestimmung mit Hilfe von Arylaminsalzen: KEYWORTH.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4.6-dichlor-3-nitro-phenylester] $C_{13}H_8O_7N_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-phenylester] in kalte Salpetersäure (D: 1,5) (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 516). — Prismen (aus Alkohol). F: 103°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisenpulver in verd. Essigsäure 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-[4.6-dichlor-3-amino-phenylester]. Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 100° 4.6-Dichlor-3-nitro-phenol und 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-piperidid.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_7H_6O_4NFS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von p-Toluolsulfofluorid mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 25). — Gelbliche Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 48—49°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Benzin und warmem Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf nur schwer flüchtig. — Reagiert mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 100° langsam unter Bildung von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$ (H 111). F: 36—37° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 26).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 111). Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 155; *C.* **1921** I, 939). F: 144—145° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 26), 141° (J.). D^{15}: 1,612 (J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol, auch in Gegenwart von Natriumäthylat: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2607. — Nachweis als N-[3-Nitro-4-methyl-benzolsulfonyl]-phthalimid (F: 247°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 3652.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 111). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 158; *C.* **1921** I, 939). F: 91°. D^{16}: 1,485.

[3-Nitro-4-methyl-benzolsulfonyl]-[dl-(α-amino-butyryl)-glycin] $C_{13}H_{17}O_7N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und dl-[α-Amino-butyryl]-glycin in sehr verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 148; *C.* **1929** I, 2313). — Krystalle (aus Wasser). F: 170—172°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., H., *Fermentf.* **10**, 157. Wird durch Erepsin nicht gespalten.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chloramid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NHCl$ (H 112). Bei der Einw. auf Hydrazinhydrat wird $^1/_2$ Mol Stickstoff entwickelt (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 906, 909). Spaltet beim Kochen mit Titan(III)-chlorid in verd. Salzsäure unter Durchleiten von Kohlendioxyd quantitativ Chlor ab (BLACK, MACB., *Soc.* **121**, 2531).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-dichloramid $C_7H_6O_4N_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ (H 112). Bei der Einw. auf Hydrazinhydrat wird 1 Mol Stickstoff entwickelt (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 909).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-nitramid $C_7H_7O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonamid mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (MATHEWS, *J. phys. Chem.* **24**, 116). — Nadeln (aus Toluol). F: 118,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Über Löslichkeit der Salze in flüssigem Ammoniak vgl. M., *J. phys. Chem.* **24**, 118. — $KC_7H_6O_6N_3S + 2H_2O$. Krystalle. — $Cu(C_7H_6O_6N_3S)_2 + 3H_2O$. Grünblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_6O_6N_3S)_2 + 5NH_3$. Blaue Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $AgC_7H_6O_6N_3S$. Goldgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $[Ag(NH_3)_2]C_7H_6O_6N_3S$. Graue Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Mn(C_7H_6O_6N_3S)_2 + 5H_2O$. Bräunliche Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — $[Ni(NH_3)_6](C_7H_6O_6N_3S)_2$. Purpurfarbene Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylnitramid $C_9H_{11}O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$. Gelbliche Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff beim Verdunsten). Monoklin (sphenoidisch?) (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 164; *C.* **1921** I, 939). F: 76°. D: 1,555.

6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_5NClS$, Formel VI. *B.* Durch Behandeln von technischem 6-Chlor-2-nitro-toluol mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 75—80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 434402; *C.* **1926** II, 2496; *Frdl.* **15**, 272). Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165—185° (DAVIES, *Soc.* **119**, 870). — Zerfließliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (D.). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht eine durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol nachgewiesene Chloraminosulfobenzoesäure (D.). — Natriumsalz $NaC_7H_5O_5NClS$. Tafeln. Fast unlöslich in siedendem absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser (D.). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 180° (D.). — Kaliumsalz. Schuppen (D.). — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_5NClS)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Alkohol (D.).

Chlorid $C_7H_5O_4NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* s. u. im Artikel 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid. — Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 870). Leicht löslich in Chloroform und Petroläther, sehr leicht in Äther und Benzol. Schmelzdiagramm des binären Systems mit 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Eutektikum bei 50,9° und 63,3% 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid): D., *Soc.* **119**, 862.

Amid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schuppen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 870).

Hydrazid $C_7H_8O_4N_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Hydrazinhydrat in Benzol + Alkohol unter Kühlung (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1054). — Tafeln. F: 125°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_5NClS$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (DAVIES, *Soc.* **119**, 865). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 123—128° (korr.). — Das Natriumsalz liefert bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 135—145° geringe Mengen 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol (D., *Soc.* **119**, 869). — Natriumsalz $NaC_7H_5O_5NClS$. Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser), lösungsmittelfreie Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 220°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_5NClS)_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 220°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

VI. (Benzolring: CH_3; Cl; NO_2; SO_3H) VII. (Benzolring: CH_3; Cl; NO_2; SO_3H) VIII. (Benzolring: CH_3; O_2N; NO_2; SO_3H)

Chlorid $C_7H_5O_4NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid bei der Nitrierung von 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 20—30° (DAVIES, *Soc.* **119**, 861; DANN, DAV., *Soc.* **1929**, 1052). — Prismen (aus Petroläther). F: 99,2° (korr.) (DAV., *Soc.* **119**, 864). Leicht löslich in Benzol, Äther und warmem Chloroform und Petroläther (DAV.). Schmelzdiagramm des binären Systems

mit 6-Chlor-2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Eutektikum bei 50,9° und 36,7% 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid): DAV., *Soc.* **119**, 862. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge oder besser Kalilauge 6-Chlor-3-nitro-4-oxy-toluol (DAV.). Gibt bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Alkohol + Benzol je nach den Bedingungen 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-hydrazid oder 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfinsäure-(4) (DANN, DAV., *Soc.* **1929**, 1052, 1053).

Amid $C_7H_7O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 181° (korr.) (DAVIES, *Soc.* **119**, 865).

Hydrazid $C_7H_8O_4N_3ClS = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch allmähliches Ein tragen einer Lösung von 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Benzol in eine Lösung von $2^1/_4$ Mol Hydrazinhydrat in absol. Alkohol unterhalb 3° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1053). — Nadeln (aus Methanol). F: 110—113° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung unter Bildung von 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfinsäure-(4) (D., D., *Soc.* **1929**, 1051). Gibt bei der Umsetzung mit Zimtaldehyd in warmem Anisol 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-cinnamylidenhydrazid (s. u.), in heißem Alkohol Zimtaldazin.

Cinnamylidenhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_3ClS = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelrote Blättchen. F: 95° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1053). Der Schmelzpunkt steigt beim Aufbewahren.

3.5-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_7N_2S$, Formel VIII auf S. 69. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Na_2SO_3-Lösung auf 3.4.5-Trinitro-toluol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2402). — $NaC_7H_5O_7N_2S$. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (BR., H., KL., *Soc.* **125**, 2400). Verpufft beim Erhitzen.

p-Toluolthiosulfonsäure und Derivate.

p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8O_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SH$ (H 113). *B.* Das Natriumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Di-p-toluolsulfonyl-sulfid (S. 7[illegible]) mit dem Natriumsalz des 2.5-Dichlor-phenylmercaptans oder analogen Verbindungen in Alkohol (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). Bei der Umsetzung von höherschmelzendem Di-p-toluol-sulfonyl-trisulfid (S. 72) mit 2 Mol β-Naphthol-natrium in siedendem Alkohol (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1385). — Das Kaliumsalz gibt mit 2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid (E II **6**, 299) in trockenem Äther p-Toluolsulfonyl-[2.5-dichlor-phenyl]-disulfid (S. 72); reagiert analog mit anderen Arylschwefelchloriden (BR., CH., SM., *Soc.* **1927**, 1386). — $NaC_7H_7O_2S_2 + 2H_2O$ (H 114). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 639.

p-Toluolthiosulfonsäure-S-äthylester, Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd $C_9H_{12}O_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (H **6**, 425). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — Gibt beim Erhitzen einer alkoh. Lösung mit alkal. Natriumarsenit-Lösung im Rohr p-toluolsulfinsaures Natrium und Äthylmercaptan (GUTMANN, *Fr.* **66**, 226). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther entsteht Äthylphenylsulfid (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 858).

p-Toluolthiosulfonsäure-S-[2-nitro-phenylester] $C_{13}H_{11}O_4NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-phenylschwefelchlorid auf das Silbersalz der p-Toluolsulfinsäure in Äther (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 229). — Prismen. F: 97°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung wird durch verd. Natronlauge blau gefärbt. — Gibt bei der Reduktion mit $NaHSO_3$-Lösung und etwas Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid und p-Toluolsulfinsäure; diese Verbindungen entstehen auch bei der Umsetzung mit 2-Nitro-thiophenol in Alkohol (M., SM., *Soc.* **127**, 232).

p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester, Di-p-tolyl-disulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H **6**, 425; E I **6**, 212). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit überschüssigem Anilin auf 110—115° (HARRISON, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1926**, 2085). Beim Behandeln von p-Toluolsulfochlorid mit Kupferpulver in trockenem Pyridin (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 236) oder mit Natriumjodid in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 44). Bei der Einw. von 2 Mol p-Tolylmercaptan auf 5 Mol p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Benzol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1822). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid oder Äthylmagnesiumbromid auf p-Toluolsulfochlorid in Äther (WEDEKIND, SCHENK, *B.* **54**, 1608). Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure auf N-Phenyl-S-p-tolyl-thiohydroxylamin (Syst. Nr. 1932) (LECHER, *B.* **58**, 415). — *Darst.* Man erwärmt 50 g p-Toluolsulfinsäure mit 2 Liter Wasser, 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und 10 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure 4 Stdn. auf dem Wasserbad und hält die Lösung durch

gelegentlichen Zusatz von schwefliger Säure farblos, zieht das unlösliche Reaktionsprodukt mit Natronlauge aus und krystallisiert den Rückstand aus Petroläther um (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 179, 180). — F: 76° (KA., Mitarb.), 78° (H., KE., PH.; G.-F., R., I.), 87—88° (W., SCH.).

p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Acetanhydrid + Eisessig Di-p-tolyldisulfon (E II **6**, 400) (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 856, 860). Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol entstehen p-Toluolsulfinsäure und p-Tolylmercaptan (MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 233). Liefert bei der Umsetzung mit 2.5-Dichlor-thiophenol in Alkohol p-Toluolsulfinsäure und geringe Mengen [2.5-Dichlor-phenyl]-p-tolyl-disulfid (E II **6**, 400); reagiert analog mit p-Tolylmercaptan und mit Anthranylmercaptan (E II **7**, 421) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181). Gibt mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid (E II **6**, 393) in Äther + Toluol bei Siedetemperatur Di-p-tolyldisulfid und p-Toluolsulfinsäure (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 856, 860). Reagiert mit Phloroglucin in Natriumäthylat-Lösung unter Bildung von Tris-p-tolylmercapto-phloroglucin (E II **6**, 1161) (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1727). Bei der Einw. von Cyanessigester, Malonester oder Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung und folgenden Verseifung erhält man p-Toluolsulfinsäure und S-p-Tolyl-thioglykolsäure (E II **6**, 398) (BR., SMILES, *Soc.* **1926**, 1725).

Die Umsetzung von p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester mit Organomagnesiumhalogeniden R·MgX kann je nach Mengenverhältnissen, Reaktionsbedingungen und Art der Aufarbeitung verschiedenartige Produkte ergeben (vgl. MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 231; GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 852, 859). Bei der Umsetzung mit 1 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther bei Zimmertemperatur und Extraktion des (mit verd. Schwefelsäure zersetzten) Reaktionsprodukts mit verd. Alkali erhält man p-Toluolsulfinsäure, Methyl-p-tolyl-sulfid und Di-p-tolyldisulfid (M., SMILES); die Umsetzung mit 2,6 Mol Methylmagnesiumjodid bei Siedetemperatur(?) und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf ergibt Methyl-p-tolyl-sulfid und p-Toluolsulfonsäure (G., SMITH, P.). Die Einw. von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther bei Zimmertemperatur und Extraktion des Reaktionsprodukts mit verd. Alkali führt zu p-Toluolsulfinsäure, Phenyl-p-tolyl-sulfid und Di-p-tolyldisulfid (M., SMILES; vgl. G., SMITH, P.). Bei der Umsetzung mit 2,5 Mol p-Tolylmagnesiumbromid bei Siedetemperatur und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf wurden p-Toluolsulfonsäure und Di-p-tolylsulfid erhalten (G., SMITH, P.). Beim Eintragen von p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester in eine Lösung von 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch, 2-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur und Extrahieren des Reaktionsgemisches mit verd. Natronlauge erhält man p-Toluolsulfinsäure, wenig p-Tolyl-benzyl-sulfid und p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd; trägt man 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid in eine siedende ätherische Lösung von p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolylester ein und extrahiert mit verd. Natronlauge, so erhält man p-Toluolsulfinsäure in nahezu theoretischer Menge und geringere Mengen p-Tolyl-benzyl-sulfid (G., SMITH, P.). Die Umsetzung mit 1,5—2,5 Mol Benzylmagnesiumbromid und Destillation mit Wasserdampf ergibt p-Toluolsulfonsäure, beträchtliche Mengen p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd und geringe Mengen anderer Produkte (G., SMITH, P.).

Äthylen-bis-p-toluolthiosulfonat, Äthylen-bis-p-tolyl-disulfoxyd $C_{16}H_{18}O_4S_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H **6**, 426). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — Gibt beim Kochen mit Desoxybenzoin und Kaliumacetat in Alkohol 2-Phenyl-2-benzoyl-1.3-dithiolan $\begin{matrix} H_2C-S \\ | \\ H_2C-S \end{matrix} \!\!>\! C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 699). Beim Umsetzen mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure entstehen S.S'-Äthylen-bis-thioglykolsäure (E II **3**, 177) und 1.3-Dithiolan-carbonsäure-(2) (CH., SM., *Soc.* **1928**, 700).

Trimethylen-bis-p-toluolthiosulfonat $C_{17}H_{20}O_4S_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit dem Kaliumsalz der p-Toluolthiosulfonsäure in Alkohol (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 700). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 65—67°. — Gibt beim Kochen mit Desoxybenzoin und Kaliumacetat in Alkohol 2-Phenyl-2-benzoyl-1.3-dithian $H_2C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} \!>\! C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester und Kaliumacetat in siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure erhält man 1.3-Dithian-carbonsäure-(2).

Pentamethylen-bis-p-toluolthiosulfonat $C_{19}H_{24}O_4S_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 701). — Viscose Flüssigkeit. — Gibt beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester und Kaliumacetat in siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure geringe Mengen S.S'-Pentamethylen-bis-thioglykolsäure.

Di-p-toluolsulfonyl-sulfid $C_{14}H_{14}O_4S_3$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S$ (H 114). Zur Konstitution vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 638; DAWSON, MATHIESON, ROBERTSON, *Soc.* **1948**, 322. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (CHR.). — K-Röntgen-Absorptionsspektrum:

AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; CHR. Dipolmoment: 3,55 D (CHR.). — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol 2.5-Dichlor-thiophenol-natrium in Alkohol die Natriumsalze der p-Toluolthiosulfonsäure und p-Toluolsulfinsäure sowie 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyldisulfid (FOOTNER, SMILES, *Soc.* **127**, 2890). Bei der Umsetzung mit β-Naphtholnatrium in siedendem Alkohol erhält man Natrium-p-toluolsulfinat und Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1385, 1388).

p-Toluolsulfonyl-[2.5-dichlor-phenyl]-disulfid $C_{13}H_{10}O_2Cl_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der p-Toluolthiosulfonsäure und 2.5-Dichlor-phenylschwefelchlorid in trockenem Äther (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 95—96°. — Liefert bei der Umsetzung mit 2 Mol 2-Nitro-thiophenol in siedendem Alkohol 2'.5'-Dichlor-2-nitro-diphenyldisulfid und 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid.

p-Toluolsulfonyl-[2-nitro-phenyl]-disulfid $C_{13}H_{11}O_4NS_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 141°. — Bei der Umsetzung mit 2.5-Dibrom-thiophenol in siedendem Alkohol entstehen 2.5.2'.5'-Tetrabrom-diphenyltrisulfid und 2'.5'-Dibrom-2-nitro-diphenyldisulfid. Gibt bei der Einw. von Natrium-acetylaceton in siedendem Alkohol ms-[2-Nitrophenylmercapto]-acetylaceton und 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid.

p-Toluolsulfonyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-disulfid $C_{13}H_{10}O_4NClS_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1386). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. — Reagiert mit 2 Mol β-Naphtholnatrium in siedendem Alkohol unter Bildung von p-Toluolsulfinsäure, 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid, Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid.

Di-p-toluolsulfonyl-disulfid $C_{14}H_{14}O_4S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_2$ (H 114). Zur Konstitution vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 638. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (CHR.). — F: 114° (CHR.). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; CHR. Dipolmoment: 5,90 D (CHR.).

Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid $C_{14}H_{14}O_4S_5 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_3$.

a) Höherschmelzende Form (H 114). Zur Konstitution vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 638; DAWSON, MATHIESON, ROBERTSON, *Soc.* **1948**, 322. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (CHR.). — *B.* Entsteht bei der Einw. von Schwefeldichlorid auf Kalium-p-toluolthiosulfonat (vgl. H 114) neben einer instabilen niedrigerschmelzenden Form (CHR.). — Tetragonal pyramidal (BÖGGILD, *Z. El. Ch.* **34**, 639). F: 183° (CHR.), 180° (D., M., R.). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; CHR. Dipolmoment: 5,84 D (CHR.). — Reagiert mit β-Naphtholnatrium in siedendem Alkohol unter Bildung von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Natrium-p-toluolthiosulfonat (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* **1927**, 1385, 1388).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. Entsteht ferner beim Kochen von Di-p-toluolsulfonyl-tetrasulfid mit Eisessig in Gegenwart von Platin (CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 638). — F: 160°. — Scheidet sich bei schnellem Umkrystallisieren aus Benzol unverändert ab, geht aber bei kurzem Kochen in Benzol oder bei längerem Aufbewahren ohne Lösungsmittel in die höherschmelzende Form über.

Di-p-toluolsulfonyl-tetrasulfid $C_{14}H_{14}O_4S_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2S_4$ (vgl. H 114). Zur Konstitution vgl. CHRISTIANSEN, *Z. El. Ch.* **34**, 638. Existiert vielleicht in 2 Modifikationen (CHR.). — F: 90° (CHR.). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: AOYAMA, KIMURA, NISHINA, *Z. Phys.* **44** [1927], 814; CHR. Dipolmoment: 5,96 D (CHR.). — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in Gegenwart von Platin in niedrigerschmelzendes Di-p-toluolsulfonyl-trisulfid (s. o.) und Schwefel.

4. ***Derivate von Toluol-eso-sulfonsäuren*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

3-Chlor-toluol-sulfonsäure-(x) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$ (H 115). Diese Verbindung wurde von GERVER (*Versl. Akad. Amsterdam* **30**, 236) als 5-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 40) erkannt.

5. ***Toluolsulfonsäure-(1[1]), Toluol-ω-sulfonsäure, Benzylsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 116; E I 32). Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° 2-, 3- und 4-Nitro-benzylsulfonsäure im Verhältnis 2,5 : 1 : 4 (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 828; vgl. BOTTOMLEY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2787). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_7H_8O_3S$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 150° (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 97). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Benzaldehyd Benzaldazin und Benzylsulfonsäure. — Aluminiumsalz $Al(C_7H_7O_3S)_3 + 9H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (FRANK, *Wiss. Ind.* **2** [1923], 34). — Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_7O_3S)_3 + 9H_2O$. Hellgelbe Krystalle (FR.). — Kobalt(III)-salz $Co(C_7H_7O_3S)_3 + H_2O$. Hellrosa Krystalle (FR.).

Benzylsulfonsäure-methylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Benzylsulfonsäurechlorid mit Natriummethylat-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 819). — Prismen (aus Äther). F: 61—62°. — Wird durch siedendes Wasser rasch verseift. Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° ca. 43% 4-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester, ca. 32% 3-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester und ca. 25% nicht näher beschriebenen 2-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester (I., I., SHAW, *Soc.* **1927**, 829, 830).

Benzylsulfonsäure-chlorid, Benzylsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ (H 116; E I 32). *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Sulfurylchlorid in Äther bei 10° (CHERBULIEZ, SCHNAUDER, *Helv.* **6**, 256). — F: 92° (CH., SCH.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° ca. 51% 3-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid, ca. 33% 4-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid und ca. 26% nicht näher beschriebenes 2-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 830; vgl. BOTTOMLEY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2788).

Benzylsulfonsäure-amid, Benzylsulfonamid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 117; E I 32). *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und Ammoniak in Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513). — F: 105° (CL., CO.; CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 109). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung das Natriumsalz des Benzylsulfonsäure-chloramids (S. 74) (CL., CO.). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° ca. 41% 4-Nitro-, ca. 31% 3-Nitro- und ca. 28% 2-Nitro-benzylsulfonsäure-amid (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 822, 824). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge entstehen Azidobenzol und teerige Produkte (DUTT, *Soc.* **125**, 1464).

Benzylsulfonsäure-methylamid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$ (E I 32). *B.* Aus Benzylsulfonsäure-chlorid und 33%igem wäßrigem Methylamin (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 818). — Blättchen (aus Essigester + Ligroin). F: 108—109°. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° ca. 42% 4-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid, ca. 29% 3-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid und ca. 30% nicht näher beschriebenes 2-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid (I., I., SHAW, *Soc.* **1927**, 824, 825).

Benzylsulfonsäure-dimethylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$ (E I 32). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 818). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 101°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° ca. 43% 4-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid, ca. 28% 3-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid und ca. 29% nicht näher beschriebenes 2-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid (I., I., SH., *Soc.* **1927**, 826, 827).

Benzylsulfonsäure-äthylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 818). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 65—66°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° 43% 4-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid, ca. 28% 3-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid und ca. 29% nicht näher beschriebenes 2-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid I., I., SHAW, *Soc.* **1927**, 825, 826).

Benzylsulfonsäure-diäthylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Diäthylamin auf Benzylsulfonsäurechlorid in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943) oder ohne Lösungsmittel (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 819). — Blättchen (aus Äther + Ligroin unterhalb 0°). F: 29° (I., I., SH.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° und nachfolgenden Oxydation mit Permanganat ca. 47% 4-Nitro-, 28% 2-Nitro- und 25% 3-Nitro-benzoesäure (I., I., SH., *Soc.* **1927**, 828).

Benzylsulfonsäure-dibutylamid $C_{15}H_{25}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Dibutylamin auf Benzylsulfonsäurechlorid in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943). — Öl.

Benzylsulfonsäure-n-heptylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76°. Löslich in verd. Alkalien.

Benzylsulfonsäure-allylamid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°. Löslich in verd. Alkalien.

Glykolsäure-benzylsulfonylamid, Benzylsulfaminoglykolsäure $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Diazomalonsäure-mono-benzylsulfonylamid (S. 74) mit Wasser auf etwa 70° (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Glykolsäure und Benzylsulfonsäure-amid.

Benzylsulfonyl - dl - leucyl - glycin $C_{15}H_{22}O_5N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzylsulfochlorid in Äther auf dl-Leucyl-glycin in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **176**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther und Benzol. — Wird durch 1 n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten (A., M., *H.* **176**, 208).

Diazomalonsäure - mono - benzylsulfonylamid $C_{10}H_9O_5N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\vdots N)\cdot CO_2H$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 108). — Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren. Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Glykolsäure-benzylsulfonylamid (S. 73), Kohlendioxyd und Stickstoff.

Diazomalonsäure - äthylester - benzylsulfonylamid $C_{12}H_{13}O_5N_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\vdots N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Benzylsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3939) durch spontane Umlagerung (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 93, 103, 107). — Grünstichig hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. — Gibt erst weit oberhalb des Schmelzpunkts Stickstoff ab; wird durch Jod und durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht verändert. Gibt bei der Einw. von 1 Mol Natriumäthylat-Lösung das Natriumsalz, bei der Einw. von alkoh. Ammoniak das Ammoniumsalz des 1-Benzylsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters (Formel I bzw. II; $R = C_2H_5$) (C., J., *J. pr.* [2] **112**, 106); beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak auf 75° im Rohr bildet sich 1-Benzylsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (C., J., *J. pr.* [2] **112**, 109). Beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern entsteht die sehr unbeständige 1-Benzylsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) bzw. 1-Benzylsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Formel I bzw. II; R = H), die sich in einigen Minuten in Diazomalonsäure-mono-benzylsulfonylamid (s. o.) umlagert (C., J., *J. pr.* [2] **112**, 106). Liefert beim Erwärmen mit etwas mehr als 3 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol das Bis-hydrazinsalz des 1-Amino-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-benzylsulfonylamids (Formel III bzw. IV; Syst. Nr. 3939) (C., J., *J. pr.* [2] **112**, 111).

```
      R·O2C·HC       N                R·O2C·C ---- N
           |         |                     ||      |
I.         OC        N           II.  HO·C        N
             \      /                      \      /
               N                              N
               |                              |
          SO2·CH2·C6H5                  SO2·CH2·C6H5

     C6H5·CH2·SO2·NH·CO·HC ---- N      C6H5·CH2 SO2·NH·CO·C       N
                         |      |                          ||     |
III.                     OC     N      IV.             HO·C       N
                           \   /                           \     /
                             N                               N
                             |                               |
                            NH2                             NH2
```

Verbindung aus 1 Mol Diazomalonsäure-äthylester-benzylsulfonylamid und 2 Mol Benzylsulfonmalonsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_5N_3S + 2C_{14}H_{18}OS$. *B.* Neben Diazomalonsäure-äthylester-benzylsulfonylamid bei Umsetzung von Malonsäure-diäthylester mit 1 Mol Benzylsulfonsäure-azid in Natriumäthylat-Lösung, anfangs unter Kühlung, und nachfolgendem Ansäuern (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 105). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°. — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man die Natriumsalze des Benzylsulfonmalonsäure-diäthylesters (E II **6**, 437) und der 1-Benzylsulfonyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3939).

Benzylsulfonsäure - chloramid $C_7H_8O_2NClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_7O_2NClS$. *B.* Durch Erwärmen von Benzylsulfonsäureamid mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

Benzylsulfonsäure-hydrazid $C_7H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Benzylsulfonsäurechlorid mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 95; CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513). — Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 131—132° (Zers.) (CU., H.), 124—125° (Zers.) (CL., CO.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (CU., H.); schwer löslich in Äther und absol. Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser und in Aceton (CL., CO.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Benzylsulfinsäure (CU., H.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (CU., H.). Liefert beim Erhitzen mit hochprozentigem Alkohol das Hydrazinsalz der Benzylsulfonsäure (CU., H.). — $C_7H_{10}O_2N_2S + HCl$. Nadeln. F: 148° (Zers.) (CU., H.). Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_7H_{10}O_2N_2S + AgNO_3$. Im Dunkeln beständige Blättchen. Wird durch Alkohol und Äther nicht verändert, durch Wasser geschwärzt (CU., H.).

Benzylsulfonsäure-benzylidenhydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäure-hydrazid und Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 97). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 139,5° (Zers.).

Benzylsulfonsäure-azid $C_7H_7O_2N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und Natriumazid in Alkohol unter Kühlung (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 98). Beim Behandeln von Benzylsulfonsäure-hydrazid mit Natriumnitrit-Lösung und verd. Salzsäure bei 0° (C., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (C., H.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser; mit Wasserdampf flüchtig (C., H.). — Wird bei 2-stdg. Kochen mit verd. Natronlauge vollständig verseift (C., H.). Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Toluol; beim Erhitzen mit p-Xylol auf 120—130° bilden sich Benzylsulfonsäure-p-xylidid und geringe Mengen Benzylsulfonsäure-amid; bei langsamem Erhitzen mit Naphthalin auf 170° entsteht Benzylsulfonsäure-α-naphthylamid (C., H.). Gibt beim Behandeln mit Malonester in 2n-Natronlauge unter Kühlung und folgenden Ansäuern 1-Benzylsulfonyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3939), der spontan in Diazomalonsäureäthylester-benzylsulfonylamid (S. 74) übergeht; in Natriumäthylat-Lösung erhält man außerdem ein Additionsprodukt aus der letztgenannten Verbindung und 2 Mol Benzylsulfonmalonsäure-diäthylester (S. 74) (C., JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 103, 105). Wird die Kondensation von Benzylsulfonsäure-azid mit Malonester in warmer 2n-Natronlauge ausgeführt, so entsteht das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonsaure-diäthylesters (E II 6, 437) (C., J., *J. pr.* [2] **112**, 104). Beim Erhitzen mit Anilin auf 140—175° erhält man Benzylsulfonsaure-anilid, Benzylsulfonsäure-amid und 4.4'-Diamino-triphenylmethan (C., H., *J. pr.* [2] **102**, 105). Benzylsulfonsaureazid gibt beim Kochen mit Dimethylanilin N-Benzylsulfonyl-N'.N'-dimethyl-p-phenylendiamin (Syst. Nr. 1775), 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan und Benzylsulfonsaure-amid (C., H., *J. pr.* [2] **102**, 111).

4-Chlor-benzylsulfonsäure-amid $C_7H_8O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 4-Chlor-benzylsulfonsaure-chlorid (H 117) in trockenem Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512, 2513). — Krystalle (aus Wasser). F: 157°. Löslich in Aceton.

4-Chlor-benzylsulfonsäure-chloramid $C_7H_7O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_2NCl_2S$. *B.* Beim Erwärmen des Amids mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

4-Chlor-benzylsulfonsäure-hydrazid $C_7H_9O_2N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (H 117) und Hydrazinhydrat in Alkohol (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2514). — Krystalle (aus Wasser). F: 130—131° (Zers.).

4-Brom-toluol-sulfonsäure-(1¹), 4-Brom-benzylsulfonsäure $C_7H_7O_3BrS = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 117). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_3BrS$. Krystalle (aus Wasser) (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2508, 2512).

Amid $C_7H_8O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (H 117) und Ammoniak in Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513). — Krystalle (aus Wasser). F: 188°. Löslich in Aceton.

Chloramid $C_7H_7O_2NClBrS = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_2NClBrS$. *B.* Durch Erwarmen des Amids mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

4-Jod-toluol-sulfonsäure-(1¹), 4-Jod-benzylsulfonsäure $C_7H_7O_3IS = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_3IS$. *B.* Durch Kochen von 4-Jod-benzylbromid mit konz. Natriumsulfit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2508, 2512).

Amid $C_7H_8O_2NIS = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-jod-benzylsulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak in trockenem Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512, 2513). — Krystalle (aus Wasser). F: 206°. Löslich in Aceton.

Chloramid $C_7H_7O_2NClIS = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_2NClIS$. *B.* Durch Erwärmen des Amids mit Natriumhypochlorit-Losung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), 2-Nitro-benzylsulfonsäure $C_7H_7O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 118). *B.* Neben 3- und 4-Nitro-benzylsulfonsaure beim Behandeln von Benzylsulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 828; BOTTOMLEY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2787). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Nitro-benzoesäure (I., I., SH.). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_5NS$. Krystalle (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2509, 2512).

Amid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Jod-benzylsulfonsaure-amid (s. o.) (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512, 2513). Neben 4-Nitro- und 3-Nitro-benzylsulfonsäure-amid beim Behandeln von Benzylsulfonsäure-amid mit Salpetersäure (D^{18}: 1,494) be-

—10° bis —5° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 822). — Krystalle (aus Wasser). F: 137° (CL., Co.). Löslich in Aceton (CL., Co.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Nitrobenzoesäure (I., I., SH.).

Chloramid $C_7H_7O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_4N_2ClS$ *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzylsulfonsäure-amid mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), 3-Nitro-benzylsulfonsäure $C_7H_7O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 118). *B.* s. S. 75 bei 2-Nitro-benzylsulfonsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-benzoesäure (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 829). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_5NS$. Krystalle (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2509, 2512).

Methylester $C_8H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot CH_3$ (H 118). *B.* Durch allmähliche Zugabe von Benzylsulfonsaure-methylester zu Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5°, neben 4-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester und nicht näher beschriebenem 2-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 829). — Blättchen (aus Essigester + Ligroin). F: 99—100° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk).

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ (H 118). *B.* Durch allmähliches Eintragen von Benzylsulfonsäure-chlorid in Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5°, neben 4-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid und nicht näher beschriebenem 2-Nitro-benzylsulfonsäurechlorid (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 830). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 100° bis 101°.

Amid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 118). *B.* Aus 3-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid und Ammoniak in Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512, 2513). Bildung aus Benzylsulfonsäure-amid s. S. 75 bei 2-Nitro-benzylsulfonsäure-amid. — Nadeln. F: 161° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 822), 159° (CL., Co.). Löslich in Aceton (CL., Co.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-benzoesäure (I., I., SH.).

Methylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung des Chlorids mit wäßr. Methylamin-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 824). Durch allmählichen Zusatz von Benzylsulfonsaure-methylamid zu Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5°, neben 4-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid und nicht näher beschriebenem 2-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid (I., I., SH.). — Nadeln (aus Methanol). F: 106—107°.

Dimethylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Dimethylamin-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 826). Neben 4-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid und nicht näher beschriebenem 2-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid bei allmählicher Zugabe von Benzylsulfonsäure-dimethylamid zu Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° (I., I., SH.). — Blättchen. F: 118—119°.

Äthylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Äthylamin-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 825). Neben 4-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid und nicht näher beschriebenem 2-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid bei allmählicher Zugabe von Benzylsulfonsäure-äthylamid zu Salpetersäure (D^{18}: 1,494) bei —10° bis —5° (I., I., SH.). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 90—91°.

Chloramid $C_7H_7O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_4N_2ClS$. *B.* Durch Erwärmen des Amids mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1¹), 4-Nitro-benzylsulfonsäure $C_7H_7O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 118). *B.* s. bei 2-Nitro-benzylsulfonsäure. — Wird durch Permanganat zu 4-Nitrobenzoesäure oxydiert (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 829). Gibt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 100° eine orangegelbe Färbung, deren Intensität bei Gegenwart von 3- und 2-Nitrobenzylsulfonsäure erhöht ist (BOTTOMLEY, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2788). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_5NS$. Krystalle (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2509, 2512).

Methylester $C_8H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 3-Nitro-benzylsulfonsäure-methylester. — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 113° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 829).

Chlorid $C_7H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzylsulfonsäure mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 90° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 828, 829). Bildung aus Benzylsulfonsäurechlorid s. o. bei 3-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid. — Prismen. F: 89—90°.

Amid $C_7H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 118). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Chloroform oder Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512, 2513). Bildung aus Benzylsulfonsäureamid s. S. 75 bei 2-Nitro-benzylsulfonsäure-amid. — F: 203—204° (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 823), 200° (CL., Co.). Löslich in Aceton (CL., Co.). — Wird durch Permanganat zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (I., I., SH., *Soc.* **1927**, 822).

Methylamid $C_8H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung des Chlorids mit wäßr. Methylamin-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 824). Bildung bei der Nitrierung von Benzylsulfonsäure-methylamid s. S. 76 bei 3-Nitro-benzylsulfonsäure-methylamid. — Nadeln (aus Chloroform). F: 143—145°.

Dimethylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Dimethylamin-Lösung (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 826). Bildung bei der Nitrierung von Benzylsulfonsäure-dimethylamid s. S. 76 bei 3-Nitro-benzylsulfonsäure-dimethylamid. — Blättchen (aus Alkohol). F: 167°.

Äthylamid $C_9H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Äthylamin in Wasser (INGOLD, INGOLD, SHAW, *Soc.* **1927**, 825). Bildung aus Benzylsulfonsaure-äthylamid s. S. 76 bei 3-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid. — Nadeln (aus Methanol). F: 110° bis 111°. Schwer löslich in Methanol.

Chloramid $C_7H_7O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NHCl$. — Natriumsalz $NaC_7H_6O_4N_2ClS$. *B.* Durch Erwärmen des Amids mit Natriumhypochlorit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513).

Hydrazid $C_7H_9O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2514). — Krystalle (aus Wasser). F: 87° (Zers.).

Toluol-thiosulfonsäure-(1¹)-S-benzylester, Benzylthiosulfonsäure-S-benzylester, Dibenzyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H **6**, 466). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* Bei der Oxydation von Benzylacetonylsulfid (E II **6**, 432) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig ohne Kühlung (WAHL, *B.* **55**, 1452). — Liefert beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 150° Dibenzylsulfid, Dibenzyldisulfid und Benzaldehyd, gelegentlich auch Benzylmercaptan; beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf ca. 150° entstehen außerdem Benzylacetat und Thioessigsäure-S-benzylester (SMYTHE, *Soc.* **121**, 1402). Beim Kochen mit ½ Mol Desoxybenzoin und Kaliumacetat in Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure erhält man ms.ms-Bis-benzylsulfin-desoxybenzoin (E II **7**, 686) (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 699). Gibt beim Kochen mit Malonsäure-diäthylester und Kaliumacetat in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender konzentrierter Salzsäure Benzylmercaptoessigsäure (E II **6**, 435) (CH., SMILES). [BEGER]

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 119). *B.* Neben 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) beim Behandeln von Äthylbenzol mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 1595).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 119). *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2-Äthyl-thiophenol in Eisessig mit Chlor (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 1595).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (vgl. H 119). Krystalle (aus Wasser). F: 126° bis 126,5° (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 1591, 1595, 1596).

2. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(3)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 119). *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-1-äthyl-benzol-sulfonsaure-(3) und Ersetzen der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff (CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3154).

3. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 120). *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Äthylbenzol (H 120) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz entsteht als Nebenprodukt 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 1595). — Natriumsalz $NaC_8H_9O_3S$. Erhöht die Löslichkeit von Benzoesäure und Phthalsäure in Wasser (FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 104, 107). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: FR., SL., *Ph. Ch.* **129**, 317. Koagulation von FeO(OH)-Sol durch das Natriumsalz und Kataphorese von FeO(OH) in wäßr. Lösungen des Natriumsalzes: FR., SL., *Ph. Ch.* **129**, 314, 316.

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 120). F: 109° (FRICKE, SPILKER, *B.* **58**, 1595).

4. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(1¹), 1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(1)*** $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$.

a) Linksdrehende 1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(1) $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$. *B.* Aus der inaktiven Form durch Umsetzung mit Strychnin und fraktionierte Krystallisation des erhaltenen Salzes (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1164). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: —11,8° (Wasser; p = 1,9). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_8H_{10}O_3S$. $[\alpha]_D^{18}$: —20,5° (50%iger Alkohol; p = 1,9).

b) Inaktive 1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(1) $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$. *B.* Neben Styrol beim Kochen von α-Phenäthylchlorid oder α-Phenäthylbromid mit 2 Mol gesättigter Na_2SO_3-Lösung (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1162; vgl. KHARASCH, MAY, MAYO,

J. org. Chem. **3** [1939], 180, 189). Beim Behandeln von α-Phenäthylbromid oder -chlorid mit stark ammoniakalischer $(NH_4)_2SO_3$-Lösung bei Zimmertemperatur oder mit Na_2SO_3 in siedender verdünnter Natronlauge (KH., MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3**, 181, 188). Bei der Oxydation von inaktivem oder linksdrehendem α-Phenäthylmercaptan mit Permanganat in wäßr. Aceton (KH., MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3**, 188; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 378). — Läßt sich durch Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen (E., MAB., T., *Soc.* **1927**, 1163, 1164). — $KC_8H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser) (E., MAB., T.; L., MI.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$. Nadeln (E., MAB., T.).

Das von ASHWORTH, BURKHARDT (*Soc.* **1928**, 1799) aus α-Phenäthylbromid und $(NH_4)_2SO_3$ bei Siedetemperatur erhaltene Präparat ist als 1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(2) (s. u.) anzusehen (KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 180).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = C_6H_5\cdot CH(SO_2Cl)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Säure (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1163; vgl. dagegen KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 180, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79° (E., MAB., T.).

5. ***1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(1²), 1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von β-Phenäthylchlorid oder β-Phenäthylbromid mit wäßr. Lösungen von Na_2SO_3 oder K_2SO_3 (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1161, 1162) oder von $(NH_4)_2SO_3$ (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1799). Beim Kochen von α-Phenäthylbromid mit wäßr. $(NH_4)_2SO_3$-Lösung (A., B., *Soc.* **1928**, 1799; vgl. KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 180). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Ammoniumdisulfit-Lösung auf Styrol in Gegenwart von Kieselgur (A., B., *Soc.* **1928**, 1798; vgl. KH., MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3**, 178, 190). — Zerfließliche Blättchen mit 5 H_2O. Gibt das Krystallwasser sehr leicht ab. F: 91° (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1162). — $NaC_8H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser) (ASHWORTH, BURKHARDT). — $KC_8H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser) (A., B.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$. Blättchen (aus Wasser) (E., MAB., T.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (A., B.).

1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(1¹ oder 1²) (H 120). Hat wahrscheinlich aus Styrol-β-sulfonsäure (S. 86) und geringeren Mengen 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(1²) (s. o.) bestanden (vgl. KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 178).

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Säure (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1162). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34° (E., MAB., T.; KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 189).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 119° (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1162), 121° (KHARASCH, MAY, MAYO, *J. org. Chem.* **3** [1939], 180, 189), 121,5—122,5° (JOHNSON, SPRAGUE, *Am. Soc.* **58** [1936], 1350), 124° (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* **1928**, 1799).

6. ***1.2-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), o-Xylol-sulfonsäure-(4), asymm. o-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, Formel I (H 121; E I 33). Hygroskopische Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt nach langem Aufbewahren im Vakuumexsiccator bei 63—64° (PATTERSON, MCMILLAN, SOMERVILLE, *Soc.* **125**, 2489). — Beständigkeit beim Erhitzen mit Wasser: KISHNER, WENDELSTEIN, Ж. **57**, 9; *C.* **1926** I, 2681. — Calciumsalz. Körnig. Löslich in heißem Wasser, in kaltem Wasser schwerer löslich als das Salz der m-Xylol-sulfonsäure-(4) (P., MCM., S., *Soc.* **125**, 2490).

I. (CH_3; $\cdot CH_3$; SO_3H) II. (CH_3; $\cdot SO_3H$; $\cdot CH_3$) III. (CH_3; Br·; $\cdot SO_2Cl$; $\cdot CH_3$; Br) IV. (CH_3; $\cdot CH_3$; SO_3H)

7. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), m-Xylol-sulfonsäure-(2), vic. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, Formel II (H 122). *B.* In geringer Menge neben m-Xylol-sulfonsäure-(4) bei der Einw. von konz Schwefelsäure auf m-Xylol bei Zimmertemperatur (POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 199; P., v. MEISSNER, *M.* **50**, 246). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natrium- oder Kaliumsalz und nachfolgenden Behandlung mit Ammoniak erhält man m-Xylol-sulfonsäure-(2)-amid und geringe Mengen m-Xylol-sulfonsäure-(4)-amid (P., v. M., *M.* **50**, 247). Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 50° m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid und andere Produkte, bei 80—90° m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid und geringe Mengen m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid; bei 150—160° erhält man nur m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (P., v. M.; vgl. PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46** [1892], 154; P., LUSTIG, *A.* **433**, 194).

4.6-Dibrom-m-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_7O_2ClBr_2S$, Formel III (H 122). *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 4.6-Dibrom-m-xylol mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 70—80° (POLLAK, v. MEISSNER, *M.* **50**, 247).

8. ***1.3 - Dimethyl - benzol - sulfonsäure - (4), m - Xylol - sulfonsäure - (4), asymm. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, Formel IV (H 123; E I 34). Über Bildung von m-Xylol-sulfonsäure-(2) als Nebenprodukt bei der Darstellung durch Sulfurierung von m-Xylol vgl. POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 199; P., v. MEISSNER, *M.* **50**, 246. — Krystalle (aus Chloroform); F: 61—62° (PATTERSON, McMILLAN, SOMERVILLE, *Soc.* **125**, 2489). Das Dihydrat (F: 59—60°) ist unlöslich in Benzol und Chloroform; die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz löst sich in den genannten Lösungsmitteln (ANSCHÜTZ, TEUTENBERG, *B.* **57**, 1021).

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd bei 75—80° unter Verwendung eines Diaphragmas sehr wenig Dimethylmaleinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2476), Ameisensäure, Essigsäure und andere Produkte (YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 758). Bei der elektrolytischen Oxydation an Platin bei 25—35° ohne Diaphragma entstehen m-Toluylaldehyd-sulfonsäure-(4 oder 6) (S. 186) und andere Produkte (Y.). Chlorierung in der Seitenkette durch Chlor in Tetrachlorkohlenstoff: ROHNER & Co., D.R.P. 293319; *C.* **1916** II, 359; *Frdl.* **13**, 220. m-Xylol-sulfonsäure-(4) gibt beim Behandeln mit Chlor, Hypochlorit-Lösung oder Natriumchlorat und Salzsäure je nach den Bedingungen 2-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(4), 2.6-Dichlor-m-xylol-sulfonsäure-(4), 2.5.6-Trichlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) oder 2.4.5.6-Tetrachlor-m-xylol (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336). Bei mehrtägigem Aufbewahren einer schwefelsauren Lösung mit überschüssigem Brom (vgl. H 123) erhielten DATTA, BHOUMIK (*Am. Soc.* **43**, 312) 2.4.5.6-Tetrabrom-m-xylol. Zur Nitrierung [s. in den Artikeln 2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4), 2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) und 5.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4), H 125, 126] vgl. POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 196; DE LANGE, *R.* **45**, 56. Die freie Säure gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 160° 4-Chlor-m-xylol, geringere Mengen 4.6-Dichlor-m-xylol und sehr wenig 2.4.6 (oder 4.5.6)-Trichlor-m-xylol (MEYER, *A.* **433**, 336); das Kaliumsalz wird durch Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in m-Xylol-sulfonsäure-(4)-anhydrid übergeführt (M., *A.* **433**, 336). Bei 5-stdg. Erhitzen der Säure oder ihres Natriumsalzes mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150—160° erhält man m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 199; P., v. MEISSNER, *M.* **50**, 244). Beim Überleiten von Toluol-Dampf über die auf 170—180° erhitzte Säure bildet sich p-Tolyl-asymm.-m-xylenyl-sulfon (E II **6**, 461) (M., *A.* **433**, 343).

$NH_4C_8H_9O_3S$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (ANSCHÜTZ, TEUTENBERG, *B.* **57**, 1021). — $NaC_8H_9O_3S + H_2O$. Blättchen (aus Wasser beim Verdunsten). Monoklin (GILTA, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 369; *C.* **1927** I, 259). — $NaC_8H_9O_3S + 2H_2O$. Leicht verwitterndes krystallinisches Pulver (aus Wasser) (A., T.). — $NaC_8H_9O_3S + 4$(oder 5)H_2O. Blättchen (aus eiskaltem Wasser). Rhombisch (?) (G.). Geht bei ca. 8° in das Salz $NaC_8H_9O_3S + H_2O$ über. — $KC_8H_9O_3S + H_2O$. Nadeln (A., T.). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellblaue, leicht verwitternde Nadeln (A., T.). — $AgC_8H_9O_3S + H_2O$. Blättchen (YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 757 Anm. 4). Leicht löslich in Wasser (A., T.). — $Mg(C_8H_9O_3S)_2 + 10H_2O$. Mikroskopische Nadeln (A., T.). — Calciumsalz. Krystalle. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (PATTERSON, McMILLAN, SOMERVILLE, *Soc.* **125**, 2489). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2$. Das lufttrockene Salz enthält $2H_2O$ (Y.; A., T.). — $Zn(C_8H_9O_3S)_2 + 9H_2O$. Leicht verwitternde Spieße (A., T.). — $Co(C_8H_9O_3S)_2 + 12H_2O$. Rosa, fein krystallinisch. Verwittert leicht; das wasserfreie Salz ist hellblau (A., T.). Leicht löslich. — $Ni(C_8H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne, an der Luft verwitternde Nadeln (A., T.).

m-Xylol-sulfonsäure-(4)-anhydrid $C_{16}H_{18}O_5S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der m-Xylol-sulfonsäure-(4) mit Thionylchlorid (MEYER, *A.* **433**, 335). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 139°. Ist an der Luft nicht sehr beständig; kaltes Wasser wirkt nur langsam ein.

m-Xylol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_8H_9O_2FS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2F$. *B.* Aus m-Xylol und Fluorsulfonsäure bei 5° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 40). — Kp: 239—240°; Kp_{14}: 149—150°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 50° m-Xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid. Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 60° 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-fluorid.

m-Xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ (H 123). Kp_{15}: 160° bis 161° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 41).

2-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_3ClS$, Formel V auf S. 80. *B.* Aus m-Xylol-sulfonsäure-(4) durch Behandeln mit der berechneten Menge Hypochlorit-Lösung bei 40° oder durch Chlorierung in Gegenwart von Jod in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336). — Liefert bei der Abspaltung der Sulfogruppe 2-Chlor-m-xylol. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). — Bariumsalz. Fast unlöslich in Wasser. — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 221—223° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336).

2.6-Dichlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_3Cl_2S$, Formel VI (H 124). *B.* Beim Einleiten von 4 Atomen Chlor in eine wäßr. Lösung von 1 Mol m-Xylol-sulfonsäure-(4) in Gegenwart von Eisenchlorid bei 90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336). — Blättchen (aus Wasser). — Gibt bei der Hydrolyse 2.4-Dichlor-m-xylol.

Amid $C_8H_9O_2NCl_2S = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 124). F: ca. 330° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336).

V. VI. VII. VIII.

2.5.6-Trichlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_7O_3Cl_3S$, Formel VII. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich bei langsamem Zusatz der 4 Atomen Chlor entsprechenden Menge Hypochlorit-Lösung zu einer Lösung von 1 Mol m-Xylol-sulfonsäure-(4) in ca. 20%iger Salzsäure bei 85° bis 90° aus (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336). — Gibt bei der Abspaltung der Sulfogruppe 2.4.5-Trichlor-m-xylol. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich.

Amid $C_8H_8O_2NCl_3S = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. Schmilzt oberhalb 325° (I. G. Farbenind., D.R.P. 491220; *Frdl.* **16**, 336).

6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS$, Formel VIII (H 125). *B.* und *Darst.* Entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln von m-Xylol-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,39) (vgl. H 125) unterhalb 25° (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 196). Durch Eintragen von 4-Nitro-m-xylol in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur (Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632; H., *R.* 48, 1076). — F: 130—132° (P., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Benzol (Yokoyama, *Helv.* **12**, 773). — Das Bariumsalz ist ziemlich schwer löslich (H.).

Fluorid $C_8H_8O_4NFS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von m-Xylol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 60° (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 41). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109—110°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol.

Amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 126). F: 187° (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 42).

2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_7N_2S$, Formel IX (H 126). Darstellung durch Eintragen von m-Xylol-sulfonsäure-(4) in 3 Tle. Salpetersäure (D: 1,52): Pollak, Lustig, *A.* **433**, 197.

Chlorid $C_8H_7O_6N_2ClS = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$ (H 126). *B.* Durch Einw. von 5 Tln. Chlorsulfonsäure auf das Natriumsalz der Säure bei 150—160° (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 197). — F: 124°.

9. ***1.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Xylol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S$, Formel X (H 127; E I 34). *B.* Beim Kochen von überschüssigem p-Xylol mit 93%iger Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers (Meyer, *A.* **433**, 333). Zur Bildung aus p-Xylol und rauchender Schwefelsäure (H 127; E I 34) vgl. noch Datta, Bhoumik, *Am. Soc.* **43**, 312. — Das Dihydrat (H 127) schmilzt bei 95° (D., Bh.). — Beständigkeit beim Erhitzen mit Wasser: Kishner, Wendelstein, Ж. **57**, 8, 10, 11, 12; *C.* **1926** I, 2681. Gibt in konzentrierter wäßriger Lösung mit überschüssigem Chlor 2.5-Dichlor-p-xylol, mit überschüssigem Brom 2.5-Dibrom-p-xylol (D., Bh., *Am. Soc.* **43**, 312, 314).

IX. X. XI. XII. XIII.

Fluorid $C_8H_9O_2FS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2F$. *B.* Bei längerer Einw. von Fluorsulfonsäure auf p-Xylol bei 25° (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 39). — Stark und erfrischend riechende Krystalle. F: 24,5°. Kp_{21}: 124—125°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur allmählich p-Xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid. Wird durch Salpeterschwefelsäure unterhalb 10° zu 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-fluorid nitriert.

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$ (H 127). F: 25,5° (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 39).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS$, Formel XI (E I 34). Zur Bildung bei der Nitrierung von p-Xylol-sulfonsäure-(2) vgl. a. HOLLEMAN, *R.* **48**, 1081.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS$, Formel XII (E I 35). *B.* Neben 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) bei längerem Erhitzen von 2-Nitro-p-xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 110° (CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1006; *C.* **1925** I, 2486).

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS$, Formel XIII (E I 36). *B.* Neben 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) bei längerem Erhitzen von 2-Nitro-p-xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 110° (CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1006; *C.* **1925** I, 2486). Durch Umsetzung von diazotiertem 6-Nitro-2-amino-p-xylol mit Natriumdisulfid Na_2S_2 und Erhitzen des erhaltenen Disulfids mit Salpetersäure (CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1002; HOLLEMAN, *R.* 48, 1080).

Fluorid $C_8H_8O_4NFS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von p-Xylol-sulfonsäure-(2)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 10° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 40). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74—74,5°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol und Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in das entsprechende Chlorid (vgl. E I 36) über.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}O_3S$.

1. ***1-Phenyl-propan-sulfonsäure-(1), Äthyl-phenyl-methan-sulfonsäure*** $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot C_2H_5$.

a) ***Inaktive 1-Phenyl-propan-sulfonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben Propenylbenzol bei mehrtägigem Schütteln von [α-Brom-propyl]-benzol mit Natriumsulfit-Lösung bei Zimmertemperatur (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1165). — Zerfließliche Masse. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin und Cinchonin in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. — $NaC_9H_{11}O_3S$. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = C_6H_5\cdot CH(SO_2Cl)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1166). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 175°.

b) ***Rechtsdrehende 1-Phenyl-propan-sulfonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot C_2H_5$. *B.* Das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form scheidet sich bei der Umsetzung der inaktiven Form mit 1/2 Mol Strychnin in wäßr. Lösung aus; die Mutterlaugen geben mit Cinchonin das Cinchoninsalz der linksdrehenden Form (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1166). — $[\alpha]_D^{2?}$: +5,2° (Natriumsalz in Wasser). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2+C_9H_{12}O_3S$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —23,7° (1 Vol. Wasser + 2 Vol. Alkohol).

c) ***Linksdrehende 1-Phenyl-propan-sulfonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. Entsteht ferner bei der Oxydation von rechtsdrehendem 1-Mercapto-1-phenyl-propan (E II **6**, 470) mit Bariumpermanganat in wäßr. Aceton unter Kühlung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 379). — $[\alpha]_D^{20}$: —5,2° (Natriumsalz in Wasser) (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1166), —1,5° (Bariumsalz in verd. Salzsäure) (L., MI.). — $Ba(C_9H_{11}O_3S)_2$. Krystalle (aus Wasser) (L., MI.). — Cinchoninsalz $C_{20}H_{21}O_4N+C_9H_{12}O_3S$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{25}$: +104,9° (1 Vol. Wasser + 2 Vol. Alkohol) (E., MA., T.).

2. ***1-Phenyl-propan-sulfonsäure-(3)*** $C_9H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot SO_3H$. — Natriumsalz. *B.* Beim Kochen von [γ-Brom-propyl]-benzol mit konz. Natriumsulfit-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2509). Blättchen.

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2512).

Amid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 35° (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513). — Bleibt beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung unverändert.

3. ***1.2.3-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), Hemellitol-sulfonsäure-(4)*** $C_9H_{12}O_3S$, Formel I auf S. 82 (H 130). Schmilzt nach längerem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 111—114° (v. AUWERS, WIENERS, *B.* **58**, 2816). — Gibt bei der Alkalischmelze 4-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzol (v. AU., W.; vgl. JACOBSEN, *B.* **19** [1886], 2518).

4. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), Pseudocumol-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_{12}O_3S$, Formel II auf S. 82 (H 131; E I 36). Darstellung durch Behandlung von Pseudocumol mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 55°: GIBSON, *Soc.* **117**, 953. — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure, anfangs unter Kühlung mit Eis, zuletzt bei 60°, 3.6-Dinitro-pseudocumol-sulfonsäure-(5) und wenig 3.5.6-Trinitro-pseudocumol (G.). Beim Überleiten von Benzoldampf bei 150° entsteht 5-Phenylsulfon-pseudocumol (E II **6**, 482); analog verläuft die Einw. von dampfförmigem Toluol und m-Xylol (MEYER, *A.* **433**, 343).

Fluorid $C_9H_{11}O_2FS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2F$. *B.* Aus Pseudocumol und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 22—25° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 44). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 137—139°; Kp_{12}: 123—126°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Chlorid $C_9H_{11}O_2ClS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2Cl$ (H 132). F: 62° (GIBSON, *Soc.* **117**, 953).

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 132). F: 178—179,5° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 44), 179—180° (KRUBER, *B.* **57**, 1012), 180—181° (GIBSON, *Soc.* **117**, 953).

3 (oder 6) - Nitro - pseudocumol - sulfonsäure - (5) - fluorid $C_9H_{10}O_4NFS = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 0—4° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 45). — Kp_{11}: 163—166°.

I. CH_3; $\cdot CH_3$; $\cdot CH_3$; SO_3H II. CH_3; $\cdot CH_3$; $HO_3S\cdot$; CH_3 III. CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot CH_3$; $HO_3S\cdot$; $\cdot NO_2$; CH_3

3.6 - Dinitro - pseudocumol - sulfonsäure - (5) $C_9H_{10}O_7N_2S$, Formel III. *B.* Neben wenig 3.5.6-Trinitro-pseudocumol durch Nitrierung von Pseudocumol-sulfonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure, anfangs unter Kuhlung mit Eis, zuletzt unter Erwärmen auf 60° (GIBSON, *Soc.* **117**, 953, 954). — Krystalle mit 4 H_2O (aus verd. Salzsäure). — $NaC_9H_9O_7N_2S + 3H_2O$. Krystallaggregate. Leicht löslich in heißem Wasser. Verliert beim Aufbewahren an der Luft allmählich Wasser. — $Mg(C_9H_9O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_9O_7N_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_9H_9O_6N_2ClS = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$. Krystallaggregate (aus Benzol). F: 190° bis 191° (Zers.) (GIBSON, *Soc.* **117**, 955).

Amid $C_9H_{11}O_6N_3S = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 244—245° (Zers.) (GIBSON, *Soc.* **117**, 955). Leicht löslich in heißem Alkohol.

5. ***1.3.5 - Trimethyl - benzol - sulfonsäure - (2), Mesitylen - sulfonsäure - (2)*** $C_9H_{12}O_3S$, Formel IV (H 135; E I 36). *B.* In fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von Schwefelsäure (D: 1,84) auf Mesitylen bei 55° (GIBSON, *Soc.* **117**, 949). — Gibt in wäßr. Lösung mit überschüssigem Chlor 2.4.6-Trichlor-mesitylen, mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrommesitylen, mit Kaliumjodid und Kaliumjodat 2-Jod-mesitylen (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 313, 315). Liefert bei der Einw. von absol. Salpetersäure oder von Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 4.6-Dinitro-mesitylen-sulfonsäure-(2) und 2.4.6-Trinitro-mesitylen (GIBSON, *Soc.* **117**, 949; DE LANGE, *R.* **45**, 57).

Fluorid $C_9H_{11}O_2FS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2F$. *B.* Aus Mesitylen und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 22—25° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 43). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73° bis 73,5°. Kp_{12}: 125°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 20° bis 25° 4-Nitro-mesitylen-sulfonsäure-(2)-fluorid. Gibt mit Chlorsulfonsäure bei 20° Mesitylendisulfonsäure-(2.4)-dichlorid.

Amid $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 136). F: 144° (GIBSON, *Soc.* **117**, 949).

4 - Nitro - mesitylen - sulfonsäure - (2) - fluorid $C_9H_{10}O_4NFS$, Formel V. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Mesitylen-sulfonsäure-(2)-fluorid bei 20—25° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 43). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°.

IV. CH_3; $\cdot SO_3H$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$ V. CH_3; $\cdot SO_2F$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$; NO_2 VI. CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot SO_3H$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$; NO_2

4.6-Dinitro-mesitylen-sulfonsäure-(2) $C_9H_{10}O_7N_2S$, Formel VI. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Mesitylen-sulfonsäure-(2), anfangs unter Kühlen mit Eis, zuletzt unter Erwärmen auf 60° (GIBSON, *Soc.* **117**, 949). Neben 2.4.6-Trinitromesitylen bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf das Bariumsalz der Mesitylen-sulfonsäure-(2) bei 15—30° (DE LANGE, *R.* **45**, 57). — Tafeln mit 4 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich etwas beim Trocknen (G.). — $NH_4C_9H_9O_7N_2S$. Tafeln (aus Wasser) (G., *Soc.* **117**, 951). — $NaC_9H_9O_7N_2S + 4H_2O$. Krystallisiert aus Wasser in sehr leicht löslichen Tafeln, die beim Aufbewahren oder bei Berührung mit der Mutterlauge in schwerer lösliche Nadeln übergehen (G.). — Magnesiumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser (G., *Soc.* **117**, 952). — $Ca(C_9H_9O_7N_2S)_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft; gibt das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure ab (G.). Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_9O_7N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (G.).

Chlorid $C_9H_9O_6N_2ClS$ $(CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf nahezu wasserfreie 4.6-Dinitro-mesitylen-sulfonsäure-(2) (GIBSON, *Soc.* **117**, 950). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 169—170°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

Amid $C_9H_{11}O_6N_3S = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229° (GIBSON, *Soc.* **117**. 951). Leicht löslich in heißem Alkohol.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_3S$.

1. ***1-Butyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_3S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

1-Butyl-benzol-sulfonsäure-(4)-amid $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$[1]. *B.* Aus Butylbenzol durch Sulfurierung, Überführung in das Chlorid und Umsetzung mit Ammoniak (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **57**, 1685) oder durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform bei 0° und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Ammoniumcarbonat auf 100° (HUNTRESS, AUTENRIETH, *Am. Soc.* **63** [1941], 3446). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—91° (SCH., M.), 94,5° bis 95° (H., AU.). — Bei der Permanganat-Oxydation entsteht p-Sulfamid-benzoesäure (H., AU.).

2. ***1-Butyl-benzol-sulfonsäure-(1¹), 1-Phenyl-butan-sulfonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht in sehr geringer Menge bei tagelangem Schütteln von [α-Brom-butyl]-benzol mit Na_2SO_3-Lösung (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1166). Über Bildung bei der Oxydation von rechtsdrehendem [α-Mercapto-butyl]-benzol vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 380. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{13}O_3S$ (E., MA., T.).

3. ***1-Butyl-benzol-sulfonsäure-(1⁴), 1-Phenyl-butan-sulfonsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot SO_3H$. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{13}O_3S$. *B.* Beim Kochen von [δ-Brom-butyl]-benzol mit konz. Na_2SO_3-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2510). Krystalle.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Cymol-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel VII (H 140). Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute bei der Sulfurierung von p-Cymol: PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 690. — Magnesiumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 466360, 504998; *C.* **1929** I, 3122; **1930** II, 2184; *Frdl.* **16**, 2524; **17**, 518). Besitzt wurmtreibende Eigenschaften.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$ (H 140). *B.* Durch Einw. von 5 Tln. Phosphorpentachlorid und 1 Tl. Phosphoroxychlorid auf das Natriumsalz der p-Cymol-sulfonsäure-(2), zuletzt auf dem Wasserbad (PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 687).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 141). *B.* Aus dem Chlorid und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 687). — F: 115,1° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther (PH., *Am. Soc.* **46**, 689). Schmelzdiagramm des binären Systems mit p-Cymol-sulfonsäure-(3)-amid (Eutektikum bei 96,5° und 67,5% p-Cymol-sulfonsäure-(2)-amid): PH., *Am. Soc.* **46**, 689.

Methylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Cymol-sulfonsäure-(2)-chlorid und wäßr. Methylamin-Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 489845; *C.* **1930** I, 1973; *Frdl.* **16**, 2525). Durch Methylierung von p-Cymol-sulfonsäure-(2)-amid mit p-Toluolsulfonsäure-methylester und verd. Natronlauge bei 50—60° (Chem. Fabr. v. H.). — Zähes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in Alkalilaugen.

Dimethylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von p-Cymol-sulfonsäure-(2)-amid mit Dimethylsulfat und Natronlauge, zuletzt bei 80° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 489845; *C.* **1930** I, 1973; *Frdl.* **16**, 2525). — Zähes, hellgelbes Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen.

VII. CH_3 / $\cdot SO_3H$ / $CH(CH_3)_2$ VIII. CH_3 / $O_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / $CH(CH_3)_2$ IX. CH_3 / $\cdot SO_3H$ / $CH(CH_3)_2$ X. CH_3 / $Cl\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / $CH(CH_3)_2$

6-Nitro-p-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_5NS$, Formel VIII (H 141). *B.* Neben 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) durch 1-stdg. Erwärmen von p-Cymol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Abkühlen auf 40° und anschließendes Eintragen von Salpetersäure (D: 1,48) (HINTIKKA, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **10** [1917], Nr. 14, S. 2; *C.* **1921** I, 357).

[1]) Über die Beziehungen zu den Butylbenzol-eso-sulfonsäuren von BALBIANO (*G.* **7** [1877], 345; H 137) ist nichts bekannt.

5. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(3), p-Cymol-sulfonsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel IX auf S. 83 (H 141; E I 37). *B.* Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute bei der Sulfurierung von p-Cymol: PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 690. Durch Einw. von Wasserstoff auf 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3) in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung bei 180—200° und 30 Atm. oder durch analoge Behandlung von 6-Brom-p-cymol-sulfonsäure-(3) bei 100° und 10 Atm. (Rheinische Kampferfabr., D.R.P. 408182; *C.* **1925** I, 1243; *Frdl.* **14**, 384). Aus 2-Amino-p-cymol durch 6-stdg. Erhitzen des Sulfats auf 200°, Diazotieren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und Verkochen mit Alkohol und Kupferpulver (PHILLIPS, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 734; *C.* **1921** I, 212). Beim Eintragen einer Lösung von 6-Hydrazino-p-cymol-sulfonsäure-(3) in siedende 10%ige Kupfersulfat-Losung (PH., *Am. Soc.* **45**, 1491). — Magnesiumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 466360; *C.* **1929** I, 3122; *Frdl.* **16**, 2524). Besitzt wurmtreibende Eigenschaften.

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 142). F: 149,9° (korr.) (PHILLIPS, *Am. Soc.* **45**, 1492). Sehr leicht löslich in Äther (PH., *Am. Soc.* **46**, 689). Schmelzdiagramm des binären Systems mit p-Cymol-sulfonsäure-(2)-amid (Eutektikum bei 96,5° und 32,5% p-Cymol-sulfonsäure-(3)-amid): PH., *Am. Soc.* **46**, 689.

6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_3ClS$, Formel X auf S. 83 (H 142 als 2-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure bezeichnet). Entfernung von Schwefelsäure aus dem Rohprodukt durch Behandlung mit Bariumcarbonat: MEERWEIN, *A.* **453**, 39. — Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O, das im Vakuum bei 125—130° abgegeben wird; die wasserfreie Säure scheidet sich aus Benzol, Chloroform, Tetrachloräthan oder Tetrachloräthylen in Nadeln aus, die zwischen 130° und 135° schmelzen (M.). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung bei 180—200° und 30 Atm. p-Cymol-sulfonsäure-(3) (Rhein. Kampferfabr., D.R.P. 408182; *C.* **1925** I, 1243; *Frdl.* **14**, 384). Einw. von Pinen und Camphen s. in den beiden folgenden Artikeln.

Bornylester $C_{20}H_{29}O_3ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Borneol in Gegenwart von Pyridin (MEERWEIN, *A.* **453**, 40). Bei der Umsetzung von α-Pinen mit wasserfreier 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3) unter guter Kühlung (M., *A.* **453**, 39). Bildet sich in ca. 40%iger Ausbeute neben dem Isobornylester bei der Einw. von 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3) auf Camphen bei 60° (M., *A.* **453**, 24, 41, 42). Beim Lösen des Isobornylesters in flüssigem Schwefeldioxyd (M., *A.* **453**, 24). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt im vorgeheizten Bad bei 127—129° unter Zersetzung und Orangefärbung (M., *A.* **453**, 39). — Zerfällt beim Erhitzen oder beim Kochen mit Alkohol in Camphen und 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3); Geschwindigkeit dieser Reaktion in siedender alkoholischer Lösung: M., *A.* **453**, 40. Bei längerem Kochen mit ca. 17%iger Natronlauge entstehen Camphen, Camphenhydrat und geringere Mengen Isoborneol (M., *A.* **453**, 40).

Isobornylester $C_{20}H_{29}O_3ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben geringen Mengen des Bornylesters bei der Einw. von 6-Chlor-p-cymol-sulfonsaure-(3) auf Camphen in Äther bei einer Anfangstemperatur von 0° (MEERWEIN, *A.* **453**, 21, 24, 41). — Krystallpulver. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in Chloroform. — Zerfällt beim Aufbewahren und beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln leicht in 6-Chlor-p-cymol-sulfonsäure-(3) und Camphen; durch Alkohol wird die Zersetzung schon in wenigen Minuten bewirkt (M., *A.* **453**, 21, 41). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Methanol in Gegenwart von Chlorbenzol, Nitrobenzol und Äther bei 17°: M., *A.* **453**, 25. Lagert sich beim Auflösen in flüssigem Schwefeldioxyd in den Bornylester um (M., *A.* **453**, 24). Zersetzt sich bei 2-stdg. Erwärmen mit 16,7%iger Natronlauge auf 50° unter Bildung von Camphen, Camphenhydrat und geringeren Mengen Isoborneol (M., *A.* **453**, 22, 42). Bei der Umsetzung des in Chloroform gelösten Esters mit absol. Methanol in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat unter Kühlung und gelegentlichem Zusatz von Natriummethylat-Lösung erhält man ein Gemisch aus 3 Tln. Camphenhydrat-methyläther und 1 Tl. Isoborneol-methyläther (M., *A.* **453**, 22, 42).

Chlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot SO_2Cl$ (H 142). Kp_8: 157,5° (MEERWEIN, *A.* **453**, 39).

6-Brom-p-cymol-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_3BrS$, Formel XI (H 142; E I 37). Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, am besten bei 100° und 10 Atm., p-Cymol-sulfonsäure-(3) (Rhein. Kampferfabr., D.R.P. 408182; *C.* **1925** I, 1243; *Frdl.* **14**, 384). — Magnesiumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 466360; *C.* **1929** I, 3122; *Frdl.* **16**, 2524). Besitzt wurmtreibende Eigenschaften.

6. ***1.3-Diäthyl-benzol-sulfonsäure-(4?)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel XII (H 143). Zur Bildung durch Sulfurierung von Gemischen aus 1.3- und 1.4-Diäthyl-benzol (H 143) vgl. COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3159. — Bariumsalz. Tafeln. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

7. ***1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol-sulfonsäure-(x)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel XIII (H 144). *B.* Beim Behandeln von (aus Steinkohlen-Urteer isoliertem) 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol mit Schwefelsäuremonohydrat bei 50° (KRUBER, *B.* **57**, 1009). — Prismen (aus 35%iger Schwefelsäure).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_2H_5\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 144). Nadeln (aus Alkohol). F: 126° bis 127° (unkorr.) (KRUBER, *B.* **57**, 1009).

XI. XII. XIII. XIV. XV.

8. ***1.2.3.4 - Tetramethyl - benzol - sulfonsäure - (5),*** Prehnitol-sulfonsäure $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel XIV (H 145). Zur Bildung bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol (JACOBSEN, *B.* **20**, 901; H 145) vgl. SMITH, LUX, *Am. Soc.* **51**, 2997, 2999. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 140—150° unter Durchleiten von überhitztem Wasserdampf entsteht 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol.

Chlorid $C_{10}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2Cl$. F: 73—75° (SMITH, LUX, *Am. Soc.* **51**, 2998).

Amid $C_{10}H_{15}O_2NS = (CH_3)_4C_6H\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 145). F: 187° (SMITH, LUX, *Am. Soc.* **51**, 2998).

9. ***1.2.4.5 - Tetramethyl - benzol - sulfonsäure - (3), Durol - sulfonsäure - (3)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, Formel XV (H 145). Entgegen der Angabe von JACOBSEN (*B.* **19**, 1210; H 145) bilden sich beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure nur geringe Mengen Durol; beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure kann die Spaltung nahezu quantitativ verlaufen (SMITH, LUX, *Am. Soc.* **51**, 2998).

6. Sulfonsäuren $C_{11}H_{16}O_3S$.

1. ***1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4), 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)*** $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von rauchender Schwefelsäure (6% SO_3) in [β.β-Dimethyl-propyl]-benzol (E II 5, 333) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 2). — Bitter und sauer schmeckende Nadeln mit 2 H_2O (aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure); gibt über konz. Schwefelsäure 1 H_2O ab. Nadeln (aus Benzol). Das Monohydrat schmilzt im offenen Röhrchen bei 142,2—144,2°, im geschlossenen Röhrchen bei 145,6—146,6° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung 4-Sulfo-benzoesäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure und nachfolgenden Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure, Phenol und andere Produkte. Bei der Kalischmelze erhält man 4-[β.β-Dimethyl-propyl]-phenol (B., *J. pr.* [2] **100**, 17).

Salze: BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 7—13. — $NH_4C_{11}H_{15}O_3S$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $LiC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $NaC_{11}H_{15}O_3S + 2H_2O$. Nadeln oder Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $KC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Blätter oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $RbC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $CsC_{11}H_{15}O_3S + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Cu(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Nadeln oder Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $AgC_{11}H_{15}O_3S + H_2O$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 7H_2O$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Ca(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Sr(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blätter oder Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,53 g wasserfreies Salz. — $Zn(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 6H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,6 g wasserfreies Salz. — $Fe(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 7H_2O$. Fast farblose Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Co(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 8H_2O$(?). Hellrote Blätter. Gibt das Wasser bei 200° noch nicht vollständig ab; wird bei höherer Temperatur blau und schmilzt unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ni(C_{11}H_{15}O_3S)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz ist hellgelb. — Methylaminsalz $CH_5N + C_{11}H_{16}O_3S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser), Schuppen (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. Erweicht bei ca. 150°, ist bei ca. 225° völlig geschmolzen. — Äthylaminsalz $C_2H_7N + C_{11}H_{16}O_3S$. Blätter (aus Benzol). F: 114—115° (korr.). Sehr

leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{11}H_{16}O_3S$. Tafeln (aus Methanol). F: 211—212° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Wasser, Benzol und Äther.

Chlorid $C_{11}H_{15}O_2ClS = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 13). — Tafeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 58,7—59,2° (korr.). In Eisessig etwas schwerer löslich als in anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedendes Wasser leicht hydrolysiert.

Bromid $C_{11}H_{15}O_2BrS = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und Phosphorpentabromid (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 14). — Tafeln (aus Eisessig). F: 65,5—66° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser), Nadeln oder Schuppen (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 101° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 14). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Methanol und Aceton, schwerer in Benzol, schwer in Petroläther und siedendem Wasser.

Methylamid $C_{12}H_{19}O_2NS = (CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. Tafeln (aus Ligroin + wenig Benzol). F: 94,8—95,3° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 15). In Methanol und Alkohol schwerer löslich als das Amid.

2. „α-*[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]*“ $C_{11}H_{16}O_3S$, s. nebenstehende Formel (H 148). *B.* Beim Behandeln von (aus Steinkohlen-Urteer isoliertem) 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol mit Schwefelsäuremonohydrat, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 50—60° (KRUBER, *B.* **57**, 1013). — Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). — Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol zurück. — Natriumsalz $NaC_{11}H_{15}O_3S + aq$. Nadeln. Schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser und erstarrt dann zu einer asbestartigen Masse.

CH_3 · CH_3 · SO_3H · $CH(CH_3)_2$

Amid $C_{11}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° bis 161° (KRUBER, *B.* **57**, 1014). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser.

3. *Pentamethylbenzol-sulfonsäure* $C_{11}H_{16}O_3S = (CH_3)_5C_6\cdot SO_3H$ (H 148). Farbt sich bei längerem Aufbewahren über konz. Schwefelsäure dunkel unter Bildung eines Kohlenwasserstoffgemisches (SMITH, LUX, *Am. Soc.* **51**, 2999).

7. Sulfonsäuren $C_{12}H_{18}O_3S$.

1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4)-fluorid, 5-tert.-Butyl-m-xylol-sulfonsäure-(2 oder 4)-fluorid $C_{12}H_{17}O_2FS$, Formel XVI oder XVII. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (E II **5**, 339) und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 18° bis 22° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 45). — Fast geruchlose Nadeln (aus Petroläther). F: 115° bis 116°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff und in warmem Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht in Benzol.

XVI. CH_3 · SO_2F · CH_3 · $(CH_3)_3C$ XVII. CH_3 · CH_3 · SO_2F · $(CH_3)_3C$

4.6(oder 2.6)-Dinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4)-fluorid $C_{12}H_{15}O_6N_2FS = (CH_3)_3C\cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von 5-tert.-Butyl-m-xylol-sulfonsäure-(2 oder 4)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 100° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 45). — Blättchen (aus Alkohol). Riecht in starker Verdünnung moschusartig. F: 127° bis 128°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther, Benzol und Essigester.

4.6(oder 2.6)-Dinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4)-chlorid $C_{12}H_{15}O_6N_2ClS = (CH_3)_3C\cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf das entsprechende Fluorid (s. o.) in Schwefelkohlenstoff (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 46). — Schwach riechende Nadeln (aus Alkohol). F: 139,5—140,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, Aceton und heißem Alkohol.

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_8H_8O_3S$.

Styrol-β-sulfonsäure $C_8H_8O_3S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Styrol mit Sulfamidsäure auf Siedetemperatur (QUILICO, FLEISCHNER, *R. A. L.* [6] **7**, 1052). — Hygroskopische Schuppen. F: 55—65°. — Verkohlt oberhalb 130°. Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzoesäure und Schwefelsäure. Beim

Zusammenschmelzen mit Natriumformiat erhält man Zimtsäure. — $NH_4C_8H_7O_3S$. Schuppen (aus Wasser). Verkohlt bei 265—270°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $NaC_8H_7O_3S$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_3S)_2$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_8H_7O_2ClS = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, zuletzt auf dem Wasserbad (QUILICO, FLEISCHNER, *R.A.L.* [6] **7**, 1053). — Schuppen von angenehmem Geruch (aus Benzol). F: 85°.

Amid $C_8H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 140° (QUILICO, FLEISCHNER, *R.A.L.* [6] **7**, 1053). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

2. Sulfonsäuren $C_9H_{10}O_3S$.

Hydrinden-sulfonsäure-(5) $C_9H_{10}O_3S$, Formel I (H 153). *B.* Wird beim Erhitzen von Hydrinden mit konz. Schwefelsäure auf 150° als Hauptprodukt erhalten (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 105). — Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Kaliumcyanid Hydrinden und Spuren von 5-Cyan-hydrinden.

Chlorid $C_9H_9O_2ClS = C_9H_9 \cdot SO_2Cl$ (H 153). F: 49° (BORSCHE, Priv.-Mitt. [1928]; vgl. B., POMMER, *B.* **54**, 105).

3. Sulfonsäuren $C_{10}H_{12}O_3S$.

1\. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), ar. Tetrahydronaphthalin-α-sulfonsäure, Tetralin-sulfonsäure-(5)*** $C_{10}H_{12}O_3S$, Formel II (H 154). *B.* Neben Tetralin-sulfonsäure-(6) beim Behandeln von Tetralin mit Chlorsulfonsäure bei —5° bis —10° und Kochen des entstandenen Chloridgemisches mit Wasser (SCHROETER, *A.* **426**, 114; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 322; vgl. SCHROETER, SCHRAUTH, D.R.P. 299604; *C.* **1920** II, 447; *Frdl.* **13**, 325). Neben überwiegenden Mengen Tetralin-sulfonsäure-(6) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Tetralin, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHROE., *A.* **426**, 114). Trennung von Tetralin-sulfonsäure-(6) erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Säuren aus Chloroform oder der Bleisalze aus Wasser (SCHROE., *A.* **426**, 114). — Scheidet sich aus Chloroform in Nadeln mit 1 H_2O vom Schmelzpunkt 105—110°, aus Wasser oder Mineralsäuren in Krystallen mit 2 H_2O aus (SCHROE.; Tetralin-Ges.). Löst sich in 40 Tln. siedendem Chloroform (SCHROE.) und in 2 Tln. heißem Wasser (Tetralin-Ges.). — Liefert bei der Kalischmelze Tetralol-(5) (SCHROE., *A.* **426**, 151). — Salze: SCHROE., *A.* **426**, 115, 116. — Ammoniumsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser, durch Ammoniumchlorid fällbar. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{11}O_3S + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$. Etwas leichter löslich als das Salz der Tetralin-sulfonsäure-(6). — Bleisalz $Pb(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

I. HO_3S-[Benzolring]-CH_2, CH_2, CH_2 II. H_2C, H_2C, CH_2, CH_2, SO_3H III. HO_2C, CO, CO, NH, SO_2

Tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid $C_{10}H_{11}O_2FS = C_{10}H_{11} \cdot SO_2F$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Tetralin mit überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 15—20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 53). — Fruchtartig riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 75—77°. Sehr leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in Benzin, schwer in kaltem Alkohol. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Tetralin-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{10}H_{11}O_2ClS = C_{10}H_{11} \cdot SO_2Cl$ (H 154). *B.* s. o. im Artikel Tetralin-sulfonsäure-(5). Entsteht ferner bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Tetralin-sulfonsäure-(5) (SCHROETER, *A.* **426**, 116) und bei der Umsetzung des Fluorids mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 53). — F: 70—72° (SCH.), 70—71° (ST.).

Tetralin-sulfonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (SCHROETER, *A.* **426**, 116; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Blättchen (aus Alkohol oder 30%iger Essigsäure). F: 139—140° (SCH.). Leicht löslich in 1n-Natronlauge (SCH.; Tetralin-Ges.). — Liefert bei der Oxydation mit überschüssigem Permanganat in alkal. Lösung Phthalonsäure-sulfonamid-(3), das beim Ansäuern des Reaktionsgemisches als Anhydrid (Formel III; Syst. Nr. 4300) ausfallt, und andere Produkte; oxydiert man mit Permanganat erst in alkalischer, dann in saurer Lösung, so erhalt man Phthalsäure-sulfonamid-(3) (S. 229) (v. BRAUN, *B.* **56**, 2340).

6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), 6-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{11}O_3ClS$, Formel IV. *B.* Neben 8-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(5) beim Chlorieren von Tetralin in Gegenwart von Eisendraht unter Kühlung und Behandeln des entstandenen Gemisches aus 5-Chlor-tetralin und 6-Chlor-tetralin mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3); man trennt die Sulfonsäuren durch Überführung in die Magnesiumsalze (J. D. RIEDEL, D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 235; *Frdl.* **15**, 292). — Gibt beim Erhitzen mit 20%iger Natronlauge unter Druck auf 200° Tetralol-(6)-sulfonsäure-(5). — Magnesiumsalz. Blätter (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser.

8-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{11}O_3ClS$, Formel V. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gibt beim Erhitzen mit 20%iger Natronlauge unter Druck auf 200° Tetralol-(5)-sulfonsäure-(8) (J. D. RIEDEL, D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 235; *Frdl.* **15**, 292). — Magnesiumsalz. Schwer löslich oder unlöslich in heißem Wasser.

IV. [Strukturformel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, SO_3H, Cl] V. [Strukturformel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, SO_3H, Cl] VI. [Strukturformel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, SO_3H, NO_2]

7-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), 7-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{11}O_5NS$, Formel VI. Die Konstitution ist nicht näher bewiesen. — *B.* Neben 8-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(6) beim Behandeln eines Gemisches aus 5- und 6-Nitro-tetralin mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (SCHROETER, *A.* **426**, 140). — Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in neutraler wäßriger Lösung bei 180° und 16—20 Atm. 7-Amino-tetralin-sulfonsäure-(5). — Natriumsalz. Nadeln. Löslich in 10 Tln. heißem Wasser und in 50 Tln. heißer 10%iger Kochsalz-Lösung.

Amid $C_{10}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 211—212° (SCHROETER, *A.* **426**, 140).

x-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid $C_{10}H_{10}O_4NFS = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_2F$. *B.* Beim Nitrieren von Tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 17—18° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Essigester und heißem Benzin. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff eine additionelle Verbindung aus x-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid und x-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{10}H_{10}O_4NFS + C_{10}H_{10}O_4NClS$ (Krystalle aus Alkohol; F: 87—88°; leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, heißem Alkohol und heißem Benzin, ziemlich leicht in Essigester).

x-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(5)-methylamid $C_{11}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung des Fluorids mit Methylamin in Aceton unterhalb 50° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 55). — Krystalle (aus Benzin). F: 169—171°.

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6), ar. Tetrahydronaphthalin-β-sulfonsäure, Tetralin-sulfonsäure-(6)*** $C_{10}H_{12}O_3S$, Formel VII (E I 37). *B.* Zur Bildung durch Sulfurierung von Tetralin (E I 37) vgl. SCHROETER, *A.* **426**, 111; als Nebenprodukt dieser Reaktion entstehen geringe Mengen Tetralin-sulfonsäure-(5) (SCH., *A.* **426**, 112). Eine weitere Bildung s. bei Tetralin-sulfonsäure-(5), S. 87. — Reinigung erfolgt über das Ammoniumsalz (SCH., *A.* **426**, 115). — Krystalle (aus Chloroform oder verd. Schwefelsäure). F: 75° (SCH.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Schwefelsäure (SCH.). Absorptionsspektrum der Säure in Chloroform, Äther, Wasser und 40—96%iger Schwefelsäure, des Dihydrats in Chloroform und Äther und des Ammoniumsalzes in Wasser: HANTZSCH, *B.* **60**, 1937, 1939. — Überführung in ein gerbend wirkendes Chlorierungsprodukt: Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 379026; *C.* **1924** I, 1729; *Frdl.* **14**, 588. — Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 1; *C.* **1924** I, 1811. — Salze: SCHROETER, *A.* **426**, 112, 113. — $NH_4C_{10}H_{11}O_3S$. Blättchen. Löslich in 20 Tln. Wasser von 20°. — $NaC_{10}H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2$. Blättchen (aus Wasser). — $Pb(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

Tetralin-sulfonsäure-(6)-äthylester $C_{12}H_{16}O_3S = C_{10}H_{11}\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol bei Zimmertemperatur (HANTZSCH, *B.* **60**, 1936). — Krystalle (aus Petroläther). F: 35°. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *B.* **60**, 1937.

Tetralin-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{10}H_{11}O_2ClS = C_{10}H_{11}\cdot SO_2Cl$. *B.* s. S. 87 im Artikel Tetralin-sulfonsäure-(5). Entsteht ferner aus dem Natriumsalz der Tetralin-sulfonsäure-(6) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (SCHROETER, *A.* **426**, 113) oder bei der Behandlung mit Thionylchlorid (MEYER, *A.* **433**, 346). — Tafeln (aus Äther). F: 58°; Kp_{18}: 197—200° (SCH.).

Tetralin-sulfonsäure-(6)-amid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_{10}H_{11}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und 10%igem Ammoniak (SCHROETER, *A.* **426**, 113, 116; SCHROETER, SCHRAUTH, D.R.P. 299604; *C.* **1920** II, 447; *Frdl.* **13**, 325; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 135—137° (SCHROE.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung ein Gemisch von Sulfamid-phthalonsäuren, das bei weiterer Einw. von Permanganat in saurer Lösung in 4-Sulfamid-phthalsaure übergeht (v. BRAUN, *B.* **56**, 2340). — Natriumsalz $NaC_{10}H_{12}O_2NS$. Krystalle (aus 1n-Natronlauge). Schwer löslich in kalter 2n-Natronlauge (SCHROE.; Tetralin-Ges.).

VII. [Strukturformel] VIII. [Strukturformel] IX. [Strukturformel]

8-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6), 8-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{11}O_5NS$, Formel VIII. Die Konstitution ist nicht näher bewiesen. — *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-tetralin mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf 70—80° (SCHROETER, *A.* **426**, 139, 140). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid oder Eisenspänen und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 8-Amino-tetralin-sulfonsäure-(6). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

Amid $C_{10}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189° (SCHROETER, *A.* **426**, 139).

3. ***4-Methyl-hydrinden-sulfonsäure-(5 oder 6 oder 7)*** $C_{10}H_{12}O_3S$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von (aus Steinkohlen-Urteer isoliertem) 4-Methyl-hydrinden mit Schwefelsäuremonohydrat bei Zimmertemperatur (KRUBER, *B.* **57**, 1010). — Liefert beim Behandeln mit 70%iger Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf bei 160—170° 4-Methyl-hydrinden. — $NaC_{10}H_{11}O_3S + H_2O$. Blätter (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 120° ab.

Amid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_{10}H_{11}\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 175° (KRUBER, *B.* **57**, 1010). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser.

4. Sulfonsäuren $C_{13}H_{18}O_3S$.

1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenylmethan-α-sulfonsäure, Cyclohexyl-phenyl-methan-sulfonsäure $C_{13}H_{18}O_3S = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(SO_3H)\cdot C_6H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Cyclohexyl-phenyl-methylmercaptan mit Permanganat in wäßr. Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 596). — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{30}$: +4,8° (Salzsäure; c = 14). — $KC_{13}H_{17}O_3S$. $[\alpha]_D^{20}$: +4,1° (Wasser; c = 7).

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{12}H_{14}O_3S$.

1. ***3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(6)***, Tetraphthen-5-sulfonsäure $C_{12}H_{14}O_3S$, Formel I. *B.* s. im folgenden Artikel (vgl. v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1684). — Ist nicht näher beschrieben.

2. ***3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7)***, Tetraphthen-4-sulfonsäure $C_{12}H_{14}O_3S$, Formel II. *B.* Neben geringen Mengen 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(6) und -sulfonsäure-(8) bei der Einw. von Schwefelsäure auf 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen („Tetraphthen"; E II 5, 420), am besten unter Eiskühlung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1684). — Blättchen (aus 40%iger Schwefelsäure). F: 104—105°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton. — Gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 300—340° geringe Mengen 7-Oxy-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen. — Natriumsalz $NaC_{12}H_{13}O_3S$. Krystalle (aus Wasser). — Calciumsalz und Bleisalz sind schwer löslich in Wasser.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel] III. [Strukturformel]

Chlorid $C_{12}H_{13}O_2ClS = C_{12}H_{13}\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz oder Calciumsalz der Säure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1685). — Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°.

Amid $C_{12}H_{15}O_2NS = C_{12}H_{13}\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 154° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 1685).

3. ***3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(8),*** Tetraphthen-3-sulfonsäure $C_{12}H_{14}O_3S$, Formel III auf S. 89. *B.* s. S. 89 im Artikel 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7) (vgl. v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 1684). — Ist nicht näher beschrieben.

2. Sulfonsäuren $C_{14}H_{18}O_3S$.

1. ***1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen-sulfonsäure-(9), Okthracen-sulfonsäure-(9)*** $C_{14}H_{18}O_3S$, Formel IV. *B.* Aus 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (E II 5, 422) durch 5 Min. langes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70° (SCHROETER, *B.* 57, 2022; Tetralin-Ges., D.R.P. 352721; *C.* **1922** IV, 159; *Frdl.* **14**, 832). — Blättchen mit 3 H_2O. Schwer löslich in konz. Salzsäure (SCH.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf 230° bis 240° unter 13 mm Druck (SCH., *B.* **60**, 2042) oder bei 2—3-stdg. Kochen der Säure mit konz. Salzsäure (SCH., *B.* 57, 2023; **60**, 2038, 2041; Tetralin-Ges., D.R.P. 352721) entsteht 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen. Lagert sich bei 20 Min. langem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und etwas Eisessig auf 90—100° vollständig in 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-sulfonsäure-(9) um (SCH., *B.* **60**, 2036, 2041). Gibt bei der Einw. von Bromwasser oder Brom in Eisessig 9.10-Dibrom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, bei der Behandlung mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und verd. Salzsäure bei 40° 9-Brom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen und reagiert analog mit Kaliumjodid, Kaliumjodat und Salzsäure (SCH., *B.* **60**, 2038, 2042, 2043). — Bactericide Wirkung: LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **2**, 1; *C.* **1924** I, 1811. — Über Anwendung bei der Fettspaltung („Idrapid") vgl. E. SCHLENKER in G. HEFTER, H. SCHÖNFELD, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. II [Wien 1937], S. 499. Hydrolytische Einw. auf Lecithin und auf Glycerinphosphorsäure: CONTARDI, LATZER, *Bio. Z.* **197**, 235, 236.

Salze: SCHROETER, *B.* 57, 2022. — Ammoniumsalz. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. — Natriumsalz. Krystallisiert aus Alkohol in luftbeständigen Nadeln, aus Wasser in Blättchen mit 5 H_2O, die an der Luft 1 H_2O abgeben und beim Behandeln mit Acetanhydrid in Nadeln mit 1 $CH_3\cdot CO_2H$ übergehen. — Kaliumsalz. Nadeln. — Magnesiumsalz. Blättchen. — Calciumsalz. Schwer löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{14}H_{17}O_3S)_2$. Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser. — Bleisalz. Tafeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{17}O_2ClS = C_{14}H_{17}\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (SCHROETER, *B.* 57, 2022). Beim Behandeln des Natriumsalzes der 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen-sulfonsäure-(9) mit Phosphorpentachlorid (SCH.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. — Liefert bei der Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Licht und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4,5%iger alkoholischer Natronlauge 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-sulfonsäure-(9) (SCH., *B.* **60**, 2044).

Amid $C_{14}H_{19}O_2NS = C_{14}H_{17}\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln. F: 227—228° (SCHROETER, *B.* 57, 2023). — $NaC_{14}H_{18}O_2NS$. Krystalle.

IV. V. VI.

10-Brom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen-sulfonsäure-(9), 10-Brom-okthracen-sulfonsäure-(9) $C_{14}H_{17}O_3BrS$, Formel V. *B.* Durch Verseifen des Chlorids mit Natriumäthylat-Lösung (SCHROETER, *B.* **60**, 2043). — Gibt beim Erwärmen mit 80%iger Salpetersäure in Eisessig + Acetanhydrid 10-Brom-9-nitro-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen. — $NaC_{14}H_{16}O_3BrS + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

Chlorid $C_{14}H_{16}O_2ClBrS = C_{14}H_{16}Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 9-Brom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen und Chlorsulfonsäure unter Kühlung (SCHROETER, *B.* **60**, 2043). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146—147°.

2. ***1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-sulfonsäure-(9), Oktanthren-sulfonsäure-(9)*** $C_{14}H_{18}O_3S$, Formel VI. *B.* Aus 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren und konz. Schwefelsäure bei 70° (SCHROETER, *B.* 57, 2030; Tetralin-Ges., D.R.P. 352719; *C.* **1922** IV, 160; *Frdl.* **14**, 834). Bei 20 Min. langem Erhitzen von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen oder 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen-sulfonsäure-(9) mit konz. Schwefelsäure

und etwas Eisessig auf 90—100° (SCH., *B.* **60**, 2036, 2041). — Das Natriumsalz wird durch 6-stdg. Erhitzen auf 240° unter 13 mm Druck nicht verändert (SCH., *B.* **60**, 2042). Gibt bei 24-stdg. Kochen mit rauchender Salzsäure 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren (SCH., *B.* **60**, 2041). Bei der Behandlung des Natriumsalzes mit Bromwasser erhält man 9.10-Dibrom-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCH., *B.* **60**, 2041). — Ammoniumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., *B.* **57**, 2030). — $NaC_{14}H_{17}O_3S + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (SCH., *B.* **57**, 2030). — $NaC_{14}H_{17}O_3S + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (SCH., *B.* **60**, 2041). — Kaliumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., *B.* **57**, 2030). — Das Magnesiumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser; Calciumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind sehr schwer löslich in Wasser (SCH., *B.* **57**, 2030).

Chlorid $C_{14}H_{17}O_2SCl = C_{14}H_{17}\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-sulfonsäure-(9) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* **57**, 2030; **60**, 2041). — Krystalle (aus Ligroin). F: 130—131°.

Amid $C_{14}H_{19}O_2NS = C_{14}H_{17}\cdot SO_2\cdot NH_2$. F: 158—160° (SCHROETER, *B.* **57**, 2030).

[BARMANN]

6. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. *Naphthalin - sulfonsäure - (1)*, *α - Naphthalinsulfonsäure* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$ (H 155; E I 37). *B.* Entsteht neben α-Naphthalinsulfochlorid beim Behandeln von Naphthalin mit 2 Mol Chlorsulfonsäure (vgl. H 155) in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. —5° (CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 118; *C.* **1927** II, 929). Zur Bildung aus Naphthalin beim Erhitzen mit $NaH_3(SO_4)_2$ auf dem Wasserbad (H 155) vgl. a. GEBLER, *Z. chim. Promyšl.* **2**, 984; *C.* **1927** I, 278. Neben wenig Naphthalin-sulfonsaure-(2) beim Erhitzen von Naphthalin mit Anhydropyridinschwefelsäure auf 170° (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1982; BATTEGAY, SCHNEIDER, *Bl.* [4] **41**, 1491). — Reindarstellung über das Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs (S. 92): CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1273; *C.* **1925** I, 844. — Zur Trennung von Naphthalin-sulfonsaure-(2) lassen sich die unterschiedlichen Eigenschaften der Anilin-, p-Toluidin- oder asymm.-m-Xylidinsalze benutzen (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 303 T; *C.* **1924** II, 2582).

Das Dihydrat ist nicht zerfließlich; es verliert im Vakuum über konz. Schwefelsaure 1,1 Mol H_2O, die an der Luft wieder aufgenommen werden (FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 314, 316). Luminescenz bei Anregung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig Naphthalin-sulfonsäure-(1) zeigen nach Ultraviolettbestrahlung grünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante: F., W., *Helv.* **3**, 310. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 660; *C.* **1931** II, 428. Liefert beim Behandeln mit Brom (vgl. H 155) 1.5-Dibrom-naphthalin, 1.7-Dibrom-naphthalin und Naphthalin (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 306). Beim Eintragen des Natriumsalzes in Fluorsulfonsäure bildet sich Naphthalin-sulfonsäure-(1)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 47). Beim Erhitzen von Naphthalin-sulfonsäure-(1) mit 50%iger wäßriger Natronlauge auf 250—310° entstehen neben α-Naphthol geringe Mengen Naphthalin (FIERZ, *Helv.* **3**, 328, 329). Gibt beim Überleiten von Toluoldampf bei 130° unter Abtrennung des gebildeten Wassers Naphthalin, p-Toluolsulfonsäure und Di-p-tolyl-sulfon (MEYER, *A.* **433**, 347). — Nachweis neben Naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) und Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) als β-Naphthylaminsalz: AMBLER, WHERRY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1087; *C.* **1921** II, 431. — Verwendung des Natriumsalzes zur Bestimmung von Ammonium-, Kalium- und Magnesium-Ionen: ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 30; *C.* **1924** II, 1247; vgl. F. J. WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. IV [New York 1948], S. 198.

$NH_4C_{10}H_7O_3S$. Blättchen (aus Wasser) (FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 317). Bei 20° lösen 100 g Wasser 45,91 g, 100 g Methanol 34,45 g, 100 g Alkohol 9,22 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). Ist nur an trockener Luft beständig (McM., P.). — Natriumsalz. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 85° ca. 32 g (NORRIS, *Soc.* **121**, 2166). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: N. Dichte und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 25° und 90°: N., *Soc.* **121**, 2167, 2168. — $Cu(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$ (vgl. E I 37). Türkisblaue Blättchen (aus Wasser) (F., W.); graue Blättchen und Nadeln (aus Wasser) (EPHRAIM, SEGER, *Helv.* **8**, 737). Gibt das Krystallwasser bei 180° ab und wird orangegelb (F., W.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 18° und 90° im Vakuum und Geschwindigkeit der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: E., S., *Helv.* **8**, 738, 739. D_4^{27}: **1,616** (wasserhaltiges Salz) (EPHRAIM, *Helv.* **7**, 474). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 46,47 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Mg(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Nadeln und Blättchen (aus Wasser) (E., S.). Wird bei 160° wasserfrei (E., S.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 18° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des entwässerten Salzes an feuchter Luft:

E., S. D_4^{25}: 1,467 (wasserhaltiges Salz) (E.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 69,78 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Zn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (F., W.; E., S.). Wird bei ca. 190° krystallwasserfrei (F., W.; E., S.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 18° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: E., S. D_4^{25}: 1,608 (wasserhaltiges Salz) (E.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 6,59 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Cd(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (F., W.; E., S.). Ist bei 175° krystallwasserfrei (F., W.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 18° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des entwässerten Salzes beim Aufbewahren an feuchter Luft: E., S. D_4^{25}: 1,737 (wasserhaltiges Salz) (E.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 45,08 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Mn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (E., S.). Ist bei 185° krystallwasserfrei (E., S.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 18° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: E., S. D_4^{25}: 1,551 (wasserhaltiges Salz) (E.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 4,79 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Co(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Blaßrosa Tafeln oder Nadeln (aus Wasser) (F., W.; E., S.); die Tafeln zeigen D_4^{25}: 1,558 (E.), die Nadeln D_4^{25}: 1,542 (E., S.). Ist bei 180—185° wasserfrei (F., W.; E., S.). Das wasserfreie Salz ist blauviolett und wird an der Luft wieder rot (F., W.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 40° und 90° im Vakuum: E., S. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 64,17 g wasserfreies Salz (E., S.). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$ (vgl. E I 37). Hellgrüne Tafeln (aus Wasser) (F., W.). Wird bei 185° unter Gelbfärbung krystallwasserfrei (F., W.). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 40° und 90° im Vakuum: E., S. D_4^{25}: 1,562 (wasserhaltiges Salz) (E.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 17° 49,78 g wasserfreies Salz (E., S.).

Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzyl-thiuroniumsalz $C_8H_{10}N_2S + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln (aus 0,2 n-Salzsäure). Krystallographisches: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* **31**, 1084. F: 138° (H., KEE.), 136—137° (unkorr.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1272; *C.* **1925** I, 844). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in heißem Benzol und Äther (CHAM., SCH.). Löslichkeit (g in 1 Liter Lösungsmittel) in 0,2 n-Salzsäure zwischen 0° (4,4) und 100° (70,0): CHAM., SCH. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_8O_3S$. F: 183° (korr.); 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 1,58 Gewichtsteile Salz (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 299 T; *C.* **1924** II, 2583). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 181° (korr.); 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 1,38 Gewichtsteile Salz (F., KEY.). — asymm.-m-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_3S$. F: 167° (korr.); 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 1,20 Gewichtsteile Salz (F., KEY.). — α-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 232° (Zers.) (AMBLER, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1082; *C.* **1921** I, 359), 229° (korr.); zersetzt sich gegen 275° (F., KEY.). 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 12° 0,23 Gewichtsteile Salz (F., KEY.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,31) und 98° (2,65): WALES, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 318; *C.* **1922** III, 720. — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 200—201° (korr.) (F., KEY.; vgl. A.). 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 0,11 Gewichtsteile Salz (F., KEY.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,17) und 98° (4,79): WA.

α-Naphthalinsulfonsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ (H 156). *B.* Neben wenig Naphthalin-sulfonsäure-(2)-methylester beim Erhitzen von Naphthalin mit überschüssigem Chlorsulfonsäure-methylester (FRÈREJACQUE, *C. r.* **183**, 607; *A. ch.* [10] **14** [1930], 157, 159). Zur Bildung aus α-Naphthalinsulfochlorid und Methanol (H 156) vgl. RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 117. — F: 75° (F.), 72—73° (R.). Kp_{10}: 208° (F.).

α-Naphthalinsulfonsäure-l-menthylester $C_{20}H_{26}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthol und α-Naphthalinsulfochlorid in Pyridin (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1927**, 353). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116,5° (Zers.); löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546,1}^{17,5}$: —114,8° (Alkohol; c = 1), —93,2° (Benzol; c=1), —104,6° (Nitrobenzol; c=3), —163,5° (Äthylendibromid; c = 1), —98,4° (Pyridin; c = 1), —97,2° (Chinolin; c = 3) (P., MCA., *Soc.* **1927**, 354). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol, Äthylendibromid, Pyridin und Chinolin bei ca. 17,5°: P., MCA., *Soc.* **1927**, 355. — Gibt bei der Destillation unter 4 mm Druck ein schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) und Naphthalin-sulfonsäure-(1); erhitzt man dagegen vor der Destillation einige Zeit im Rohr auf 120°, so bilden sich neben Naphthalin-sulfonsäure-(1) p-Menthan (E II **5**, 27), Dimenthen (E II **5**, 119) und höhere Polymerisationsprodukte (P., MCA., *Soc.* **1927**, 353).

α-Naphthalinsulfonsäure-l-bornylester $C_{20}H_{24}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus l-Borneol und α-Naphthalinsulfochlorid in Pyridin unterhalb 3° (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2471). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90° (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2471). $[\alpha]_{546,1}^{17,5}$: —26,4° (Alkohol; c=2,5), —23,5° (Benzol; c= 3), —22,8° (Nitrobenzol; c = 3,5), —30,0° (Äthylendibromid; c = 3,5), —20,7° (Pyridin; c = 3,5), —31,1° (Chinolin; c = 3,5) (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2471, 2473).

Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol, Äthylendibromid, Pyridin und Chinolin bei ca. 17,5°: P., McA., *Soc.* **1928**, 2473. — Gibt bei der Destillation unter 18 mm Druck Camphen, Dibornylen(?) (E II 5, 405), Naphthalin-sulfonsäure-(1) und höhere Polymerisationsprodukte; erhitzt man vor der Destillation einige Zeit im Rohr auf 80—90°, so erhält man neben Naphthalin-sulfonsäure-(1) einen als Dihydrocamphen bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (E II 5, 67), Dibornylen (?) und höhere Polymerisationsprodukte (P., McA., *Soc.* **1928**, 2465, 2466). Zersetzt sich beim Erhitzen in Toluol auf 110° unter Bildung von Dibornylen(?) und Naphthalin-sulfonsäure-(1) (P., McA., *Soc.* **1928**, 2467).

α-Naphthalinsulfofluorid $C_{10}H_7O_2FS = C_{10}H_7\cdot SO_2F$. *B.* Beim Behandeln von Naphthalin mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 20—23° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 46). Beim Eintragen des Natriumsalzes der Naphthalin-sulfonsäure-(1) in Fluorsulfonsäure (ST., *J. pr.* [2] **117**, 47). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin und Toluol, schwer löslich in Benzol. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Beständig gegen siedendes Wasser, ziemlich beständig gegen siedende 0,5n-Schwefelsäure. Liefert beim Eintragen in Chlorsulfonsäure Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-fluorid-chlorid. Gibt mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur α-Naphthalin-sulfonamid.

α-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7\cdot SO_2Cl$ (H 157; E I 37). *B.* Neben Naphthalin-sulfonsäure-(1) beim Behandeln von Naphthalin mit 2 Mol Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. —5° (CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 118; *C.* **1927** II, 929; vgl. a. SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1851). — F: 67,5° (C.). Luminescenz bei Anregung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003. — Gibt beim Stehenlassen mit Fluorsulfonsäure bei Zimmertemperatur oder bei 100° ein Gemisch von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-difluorid mit anderen Naphthalindisulfofluoriden (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 48). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter starker Kuhlung Phenyl-α-naphthyl-sulfon, Chlorbenzol und Diphenyl (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3506).

α-Naphthalinsulfonamid $C_{10}H_9O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 157). *B.* Aus α-Naphthalinsulfofluorid und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 47). — F: 150° (CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9** [1927], 119; ST.).

α-Naphthalinsulfonsäure-methylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 158). Liefert beim Erwärmen mit Permanganat in verd. Kalilauge auf 50—70° das N-Kaliumsalz des Phthalsauresulfinids (Syst. Nr. 4330) und wenig α-Naphthalinsulfonamid (ZINCKE, GREUNE, *A.* **427**, 239 Anm.).

In Alkohol rechtsdrehendes [α-Naphthalinsulfonyl]-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von [α-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin mit Brucin; das Brucinsalz der in Alkohol linksdrehenden Form scheidet sich aus; aus den Mutterlaugen erhalt man durch Ansäuern und Umsetzen mit Strychnin das Strychninsalz der in Alkohol rechtsdrehenden Form (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2507, 2509). — Krystalle (aus Benzol). F: 141,5° bis 142,5°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +23,0° (Alkohol; c = 1), +22,4° (Alkohol; c = 4). — Natriumsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —34,5° (Wasser; c = 1). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2+C_{13}H_{13}O_4NS$. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —19,6° (Alkohol; c = 0,4).

In Alkohol linksdrehendes [α-Naphthalinsulfonyl]-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Benzol). F: 141,5° bis 142,5° (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2507, 2508). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —23,0° (Alkohol; c = 1), —22,8° (Aceton; c = 1). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester. — Natriumsalz. $\alpha_{546,1}^{20}$: +34,6° (Wasser; c = 1), +40,8° (Wasser; c = 2). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{13}H_{13}O_4NS + 2,5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —12,3° (Alkohol; c = 0,5).

[α-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und α-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2506). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 133,5°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

Äthylester des in Alkohol linksdrehenden [α-Naphthalinsulfonyl]-alanins $C_{15}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von in Alkohol linksdrehendem [α-Naphthalinsulfonyl]-alanin mit Alkohol und Chlorwasserstoff (COLLES, GIBSON, *Soc.* **1928**, 108 Anm.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 83,5—84°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —47,2° (Alkohol; c = 2). — Gibt bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge langsam die Säure.

Äthylester des [α-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanins $C_{15}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von [α-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin mit Alkohol und Chlorwasserstoff (COLLES, GIBSON, *Soc.* **1928**, 108 Anm.). — Rhomben (aus Alkohol). F: 104°.

α-Naphthalinsulfonsäure-jodamid, N-Jod-α-naphthalinsulfonamid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NHI$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von Jod auf α-Naphthalinsulfonamid in Gegenwart von konz. Alkalilauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 850, 852). — Die Salze reagieren wie das Kaliumsalz des Benzolsulfonsäure-jodamids (S. 28). — $NaC_{10}H_7O_2NIS + 3(?)H_2O$. Blaßgelbe Krystalle. Nicht rein erhalten. Leicht löslich. — $KC_{10}H_7O_2NIS + 2H_2O$. Blaßgelbe Krystalle.

α-Naphthalinsulfonsäure-hydroxylamid, α-Naphthalinsulfhydroxamsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ (H 159). Schwer löslich in Wasser auch in der Wärme (ANGELI, BIGIAVI, JOLLES, *R. A. L.* [6] 8, 119). — Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel (H 160). *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-naphthalin mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäuremonohydrat bei 75° bzw. 56° (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 50; FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1150). Beim Kochen von diazotierter Naphthionsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (FE., B., *Helv.* **11**, 1145). — Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure und Phosphorsäure (FE., B.). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 20° ein Gemisch von 4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (FR., K., SCH.). — Natriumsalz. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 1,79 g, bei 98° ca. 40 g (FE., B.). — Kaliumsalz (H 160). 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,73 g, bei 98° ca. 40 g (FE., B.). — Kupfersalz (H 160). Blaugrüne Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Silbersalz (H 160). Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Calciumsalz. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,19 g, bei 98° 0,84 g (FE., B.). — Bariumsalz (H 160). 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,08 g, bei 98° 0,46 g (FE., B.). — Zinksalz (H 160). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Cadmiumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Bleisalz. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,28 g (FE., B.). — Mangansalz (H 160). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Kobaltsalz. Rosa Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Nickelsalz. Grüne Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$ (H 160). *B.* Beim Eintragen von 1-Chlor-naphthalin in Chlorsulfonsäure bei 30° (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1151). Beim Behandeln von 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (F., B., *Helv.* **11**, 1146). — Krystalle (aus Eisessig). F: 94—95°. Unloslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 160). Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1147). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3ClS$, s. nebenstehende Formel (H 160). *B.* Beim Kochen von diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (FRIEDLANDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 49; REISSERT, *B.* **55**, 873; FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1145). — Sehr leicht löslich in Wasser; schwer löslich in konz. Salzsäure und Phosphorsäure (FE., B.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20° 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (FR., K., SCH.). — Natriumsalz (H 160). 100 cm³ losen bei 18° 4,37 g, bei 98° ca. 45 g (FE., B.). — Kaliumsalz (H 160). 100 cm³ Wasser losen bei 18° 3,12 g, bei 98° ca. 45 g (FE., B.). — Kupfersalz $Cu(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 10,88 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 241; vgl. FE., B.). — Silbersalz $AgC_{10}H_6O_3ClS$ (H 160). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 5,51 g Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 1,5\,H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 3,73 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Strontiumsalz $Sr(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 5,51 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$ (vgl. H 160). Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 2,75 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Zinksalz $Zn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthalt bei 20° 12,05 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Cadmiumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FE., B.). — Bleisalz $Pb(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 2,5\,H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 2 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Mangansalz $Mn(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 1\,H_2O$. Bräunliche Tafeln. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 7,42 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Kobaltsalz $Co(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Färbt sich beim Entwässern hellviolett. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 7,09 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.). — Nickelsalz $Ni(C_{10}H_6O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blättchen. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 6,18 g wasserfreies Salz (E., PF.; vgl. FE., B.).

Chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$ (H 161). *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1146). — Krystalle (aus Eisessig). F: 95° bis 96° (F., B.). — Wird durch warme Natriumsulfit-Lösung zu 5-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(1) reduziert (REISSERT, *B.* **55**, 873).

Amid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 161). *B.* Aus dem Chlorid durch Erwärmen mit konz. Ammoniak (vgl. H 161) (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1146). — F: 226°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_5NS$, Formel I (H 167). *Darst.* Man behandelt α-Nitro-naphthalin mit heißer konzentrierter Schwefelsäure und isoliert die Sulfonsäure als Glycinsalz (STEIN, MOORE, *Biochem. Prepar.* **1** [1949], 20). — Elektrolytische Dissoziationskonstante: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 309. — Liefert beim Behandeln mit Natriumchlorat in verd. Salzsäure unter Zusatz von Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol bei 90—95° 5-Chlor-1-nitro-naphthalin und wenig 1.4.5-Trichlor-naphthalin (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 47). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 15—20° entsteht 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (CASSELLA & Co., D.R.P. 70019; *Frdl.* **3**, 454; F., K., SCH.).

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$ (H 168). Zur Bildung aus α-Naphthalinsulfochlorid durch Nitrierung (H 167 bei der Säure) vgl. a. REISSERT, *B.* **55**, 862.

8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_5NS$, Formel II (H 168). Elektrolytische Dissoziationskonstante: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 309. — Gibt beim Behandeln mit Natriumchlorat und heißer verdünnter Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 343147; *C.* **1922** II, 143; *Frdl.* **13**, 287) unter Zusatz von Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 47) 8-Chlor-1-nitro-naphthalin; die gleiche Verbindung entsteht bei der Reaktion mit Hypochlorit oder mit Chlor (K. & Co.). — Erzeugt auf Wolle beim Belichten eine dunkelbraune Färbung (N. N. WOROSHTZOW, Staatl. Vereinigte Anilinfabriken Moskau, D.R.P. 402503; *C.* **1924** II, 2789; *Frdl.* **14**, 1109).

I. (SO_3H, NO_2)   II. (O_2N, SO_3H)   III. (SO_3H, O_2N, Cl)   IV. (O_2N, SO_3H, Cl)   V. (O_2N, SO_3H, Cl)

Chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$ (H 169). Zur Bildung aus α-Naphthalinsulfochlorid durch Nitrierung [H 167 im Artikel 5-Nitro-naphthalin-sulfonsaure-(1)] vgl. a. REISSERT, *B.* **55**, 862.

4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS$, Formel III (H 169). *B.* Neben 4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) beim Behandeln von 4-Chlor-naphthalin-sulfonsaure-(1) mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 20° (FRIEDLANDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 50). — Gibt bei der Reduktion mit Eisen in wenig Essigsäure oder Salzsäure 4-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1). Liefert bei der Einw. von Natriumchlorat in siedender verdunnter Salzsäure 5.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin.

4-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS$, Formel IV. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen in wenig Essigsaure oder Salzsaure 4-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsaure-(1) (FRIEDLANDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 50). Bei der Einw. von Chlor oder Natriumchlorat und Salzsäure in heißer waßriger Losung bildet sich 5.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin (KALLE & Co., D.R.P. 343147; *C.* **1922** II, 143; *Frdl.* **13**, 288; F., K., SCH.).

5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_5NClS$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Salpeterschwefelsaure bei 10—20° (FRIEDLANDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 49). — Gelbliche Nadeln (aus rauchender Salzsaure). Sehr leicht loslich in Wasser, schwer in rauchender Salzsaure (F., K., SCH.). — Wird durch Chlor oder Natriumchlorat und Salzsäure in heißer wäßriger Lösung in 4.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin ubergeführt (KALLE & Co., D.R.P. 343147; *C.* **1922** II, 143; *Frdl.* **13**, 287; F., K., SCH.). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (F., K., SCH.).

4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Salpeterschwefelsaure bei 15—20° (CASSELLA & Co., D.R.P. 70019; *Frdl.* **3**, 454; FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 52). — Leicht löslich in kaltem Wasser (C. & Co.). — Gibt beim Erwärmen mit Eisen und verd. Essigsäure 4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (C. & Co.). Bei der Einw. von Natriumchlorat in heißer verdünnter Salzsäure bildet sich 4-Chlor-1.8-dinitro-naphthalin (F., K., SCH.).

(SO_3H, O_2N, NO_2)

Chlorid $C_{10}H_5O_6N_2ClS = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 52). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 152,5°. Leicht löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Äther und Eisessig, sehr schwer in Ligroin.

Naphthalin-thiosulfonsäure-(1)-S-[naphthyl-(1)-ester], α.α-Dinaphthyldisulfoxyd $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ (H **6**, 625). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm.

2. ***Naphthalin-sulfonsäure-(2)***, ***β-Naphthalinsulfonsäure*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (H 171; E I 38). *B.* Durch Erhitzen von Naphthalin mit 1 Mol Schwefelsäure unter kontinuierlicher Entfernung des entstandenen Wassers mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff bei 100° (vgl. H 171) (MEYER, *A.* **433**, 333). Zur Bildung aus Naphthalin durch Erhitzen mit $NaH_3(SO_4)_2$ (H 171) vgl. a. GEBLER, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 984; *C.* **1927** I, 278. Neben viel Naphthalin-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen von Naphthalin mit Anhydropyridinschwefelsäure auf 140° (BATTEGAY, BRANDT, *Bl.* [4] **33**, 1673 Anm. 1; BAT., SCHNEIDER, *Bl.* [4] **41**, 1492; vgl. a. BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1982). — Zur *Darstellung* durch Sulfurierung von Naphthalin nach WITT (*B.* 48, 750) vgl. COLVER, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 901; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 179. Reindarstellung über das schwer lösliche Eisen(II)-salz: EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 233; vgl. a. EPH., *B.* **54**, 971; über das Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs: CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1273; *C.* **1925** I, 844. — Zur Trennung von Naphthalin-sulfonsäure-(1) lassen sich die unterschiedlichen Eigenschaften der Anilin-, p-Toluidin- oder asymm.-m-Xylidinsalze benutzen (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 303 T; *C.* **1924** II, 2582).

D_4^{25}: 1,441 (BILTZ, BALZ, *Z. anorg. Ch.* **170**, 331). Verbrennungswärme des Trihydrats bei konstantem Volumen: 993,1 kcal/Mol (PÄSSLER in Landolt-Börnst. E II, 1651). Luminescenz bei Anregung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003. Adsorption an Blutkohle: UMETSU, *Bio. Z.* **135**, 472. Elektrolytische Dissoziationskonstante: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 310.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 630; *C.* **1931** II, 428. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 250—310° (vgl. E I 38) entsteht neben β-Naphthol stets etwas Naphthalin (FIERZ, *Helv.* **3**, 328). Zur Überführung in β-Naphthol durch Verschmelzen von β-naphthalinsulfonsauren Salzen mit Natriumhydroxyd (H 172; E I 38) vgl. noch MAY, *Am. Soc.* **44**, 650; SACHAROW, *Ž. chim. Promyšl.* **5**, 720; *C.* **1929** I, 298; S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 202; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 181. Naphthalin-sulfonsäure-(2) liefert beim Überleiten von Toluoldampf bei 150° p-Tolyl-β-naphthyl-sulfon (E II **6**, 611) (MEYER, *A.* **433**, 345). Beim Auftropfen von Methanol auf ein Gemisch des Kaliumsalzes mit Aluminiumoxyd bei 420° bildet sich neben harzigen Produkten in geringer Menge eine in Tafeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 144—145° (PLUSS, *Helv.* 8, 508). Naphthalin-sulfonsäure-(2) gibt beim Behandeln mit Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure bei 120° 1.6-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(3 oder 7); daneben erhält man Produkte, die bei Abspaltung der Sulfogruppe, Oxydation und Veresterung x-Isopropylnaphthalin-carbonsäure-(x)-methylester vom Schmelzpunkt 73—74° (E II **9**, 461) und Naphthalindicarbonsäure-(2.6)-dimethylester liefern (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 748; vgl. a. BASF, D.R.P. 336558, 407240; *Frdl.* **13**, 619; **15**, 1783). Bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit Natriumcyanid bildet sich außer β-Naphthylcyanid (vgl. H 172) Di-β-naphthyl-sulfid (LANGE, HAUPT, *Am. Soc.* **51**, 2278).

Verwendung zur Herstellung von Netz- und Emulgierungsmitteln („Nekalen") durch Überführung in kernalkylierte Naphthalinsulfonsäuren: BASF, D.R.P. 336558, 407240; *Frdl.* **13**, 619; **15**, 1783; I. G. Farbenind., D.R.P. 449113, 459605, 469482; *C.* **1927** II, 2117; **1928** I, 3112; **1929** I, 1149; *Frdl.* **15**, 1287; **16**, 2122, 2124. Überführung in künstliche Gerbstoffe durch Chlorierung bei höherer Temperatur: Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D.R.P. 377227; *C.* **1924** I, 1728; *Frdl.* **14**, 587; durch Kondensation mit Cellulose: BASF, D.R.P. 358126, 391315; *Frdl.* **14**, 607, 694.

Nachweis neben Naphthalin-sulfonsäure-(1) und Naphthalindisulfonsäuren als Eisen(II)-salz: AMBLER, WHERRY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1086; *C.* **1921** II, 431; durch Überführung in das Amid und Krystallisation aus 20%iger Natronlauge: FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1145. Quantitative Bestimmung durch Oxydation mit überschüssigem Ammoniummetavanadinat in 70%iger Schwefelsäure bei 120° und Rücktitration des reduzierten Vanadium-Ions mit 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung bei 70—80°: CALCOTT, ENGLISH, DOWNING, *Ind. eng. Chem.* **16**, 27, 1190; *C.* **1924** I, 1696; **1925** I, 1231.

H 173, Z. 3 v. o. statt „(Bd. IX, S. 569)" lies „(Bd. IX, S. 659)".

Salze der β-Naphthalinsulfonsäure.

Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_7O_3S$ (E I 38). D_4^{25}: 1,362 (BILTZ, BALZ, *Z. anorg. Ch.* **170**, 331). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 25° 131,44 g Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 230). Bei 20° lösen 100 g Wasser 11,71 g, 100 g Methanol 8,33 g, 100 g Alkohol 2,53 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). Ist in trockener und in feuchter Luft beständig (McM., PR.). — Natriumsalz $NaC_{10}H_7O_3S$ (H 173; E I 38). Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 275° (COOKE, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 56 T). Röntgen-Luminescenzspektrum: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2001, 2003,

2004. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen 25° (5,58) und 65° (14,60): Coo., *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 239 T; vgl. a. Eph., Pf., *Helv.* 8, 230; bei 85° (ca. 32): Norris, *Soc.* **121**, 2166. Einfluß von Natriumchlorid und Natriumsulfat auf die Löslichkeit in Wasser zwischen 25° und 65°: Coo., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 56 T, 239 T. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: No. Dichte und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 90°: No. — Kaliumsalz $KC_{10}H_7O_3S + 0,5 H_2O$ (H 173; E I 38). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 80,18 g wasserfreies Salz (Eph., Pf., *Helv.* 8, 230). — Kupfersalz $Cu(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$ (E I 38). Über die stufenweise Abgabe des Krystallwassers (E I 38, 39) vgl. Eph., Pf., *Helv.* 8, 235; Eph., Seger, *Helv.* **8**, 732. Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 43° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: Eph., Se., *Helv.* 8, 734. D_4^{25}: 1,628 (wasserhaltiges Salz) (Eph., *Helv.* **7**, 474). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 10,53 g wasserfreies Salz (Eph., Pf., *Helv.* 8, 230). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (10,75) und 82° (94,21): Eph., Se. Wird bei längerem Erhitzen mit Wasser hydrolysiert (Eph., Se.). — Silbersalz $AgC_{10}H_7O_3S$ (H 173; E I 39). Blättchen (aus Wasser). Färbt sich im zerstreuten Tageslicht erst nach einigen Monaten, im direkten Sonnenlicht schon nach 1 Stde. grau (Eph., Pf., *Helv.* 8, 235). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 17,16 g (Eph., Pf.). Adsorption aus wäßr. Lösungen durch Silberjodid bei 25°: Beekley, Taylor, *J. phys. Chem.* **29**, 950.

Magnesiumsalze: $Mg(C_{10}H_7O_3S)_2$ (bei 110°). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Gilman, Heck, *Am. Soc.* **50**, 2228). — $Mg(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$. Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 43° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: Ephraim, Seger, *Helv.* 8, 734, 736. D_4^{25}: 1,507 (wasserhaltiges Salz) (Eph., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (2,23) und 82° (17,37): Eph., Se. — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$ (vgl. H 173). Blättchen (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei (Eph., Pfister, *Helv.* 8, 234). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 19,87 g wasserfreies Salz. — Strontiumsalz $Sr(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei (Eph., Pf., *Helv.* 8, 234). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 8,80 g wasserfreies Salz. — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$ (H 173). Krystalle (aus Wasser). Gibt bei 140—150° das Krystallwasser ab (Eph., Pf., *Helv.* 8, 234). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 3,84 g wasserfreies Salz. — Zinksalz $Zn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$ (E I 39). Blättchen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser zwischen 80° und 110° ab (Eph., Pf., *Helv.* 8, 234). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 43° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: Eph., Se., *Helv.* 8, 734, 736. D_4^{25}: 1,616 (wasserhaltiges Salz) (Eph., *Helv.* **7**, 474). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 4,62 g wasserfreies Salz (Eph., Pf.). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (4,87) und 82° (31,30): Eph., Se. — Cadmiumsalz $Cd(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$ (E I 39). Blättchen (aus Wasser). Zur Abgabe des Krystallwassers vgl. Eph., Pf., *Helv.* 8, 235; Eph., Se., *Helv.* 8, 732. Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe im Vakuum zwischen 43° und 90° und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: Eph., Se., *Helv.* 8, 734, 736. D_4^{25}: 1,676 (wasserhaltiges Salz) (Eph., *Helv.* **7**, 474). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (6,96) und 82° (57,99): Eph., Se.; vgl. Eph., Pf.

Praseodymsalz $Pr(C_{10}H_7O_3S)_3 + 5H_2O$. Voluminöser Niederschlag (Ephraim, Rây, *B.* **62**, 1517). Reflexionsspektrum des wasserhaltigen und des wasserfreien Salzes: Eph., Rây, *B.* **62**, 1519. — Bleisalz $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 + H_2O$ (H 173). Blättchen (aus Wasser). Wird bei 115° wasserfrei (Eph., Pfister, *Helv.* 8, 234). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 5,41 g wasserfreies Salz (Eph., Pf.). — Chromsalze: $[Cr(NH_3)_6](C_{10}H_7O_3S)_3$. Nadeln. Die bei 17,5° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,00069 Mol/l (Eph., Mosimann, *B.* **55**, 1615). — $[Cr(H_2N \cdot CO \cdot NH_2)_6](C_{10}H_7O_3S)_3 + 2,5 H_2O$. Grüne Krystalle. Verwittert leicht; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform (Wilke-Dörfurt, Niederer, *Z. anorg. Ch.* **184**, 157). — Uranylsalz $UO(C_{10}H_7O_3S)_2$. Graugrün. Unlöslich in Wasser (Weil, Rosenblumówna, *C.* **1929** II, 2222).

Mangansalz $Mn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$ (E I 39). Blaßfleischfarbene Blättchen (aus Wasser). Gibt zwischen 90° und 140° das Krystallwasser ab (Ephraim, Pfister, *Helv.* 8, 234). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 43° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: Eph., Seger, *Helv.* 8, 734, 736. D_4^{25}: 1,558 (wasserhaltiges Salz) (Eph., *Helv.* **7**, 474). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 3,34 g wasserfreies Salz (Eph., Pf.). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (3,84) und 81,5° (28,59): Eph., Se. — Eisensalz $Fe(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6 H_2O$ (E I 39). Gelblichgrüne Blättchen (aus Wasser) (Eph., Pf., *Helv.* 8, 235), farblose Tafeln (Ambler, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1083; *C.* **1921** I, 359). Krystallographische Eigenschaften: Am. Verliert das Krystallwasser nach Ephraim, Pfister bei 80—130°, nach Ambler bei 150° bis 160° unter Gelbbraunfärbung. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 16,5° 2,40 g wasserfreies Salz (Eph., Pf.). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salz-

säure zwischen 25° (0,30) und 98° (3,76): WALES, *J. ind. eng. Chem.* 14, 318; *C.* 1922 III, 720. — Kobaltsalze: $Co(C_{10}H_7O_3S)_2$. Existiert in einer rosa und einer blauen Form. Man erhält die rosa Form durch 4-stdg. Trocknen des Hexahydrats (s. u.) bei 130—150° (BILTZ, BIRK, *Z. anorg. Ch.* 159, 126). Dunkelrosa Blättchen. Rhombisch (?) (BILTZ, BIRK, *Z. anorg. Ch.* 159, 127). D_4^{25}: 1,583 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 119; 159, 127). Geschwindigkeit der Wasseraufnahme an feuchter Luft: EPH., SE., *Helv.* 8, 736. Löslichkeit (g in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 20° (2,09) und 82° (15,68): EPH., SE.; vgl. EPH., PF., *Helv.* 8, 230. Die blaue Form entsteht, wenn man das Hexahydrat (s. u.) zunächst 7 Tage bei 90° und 7,2 mm, dann ca. 1 Tag bei 90° bis 130° trocknet (BILTZ, BIRK, *Z. anorg. Ch.* 159, 126). Blaue Krystalle. Rhombisch (?). D_4^{25}: 1,579. Ist unter wasserfreiem Petroleum hinreichend haltbar. Geht beim Erhitzen in die rosa Form über, die sich beim Abkühlen nicht wieder verändert. Wird beim Benetzen mit Alkohol rosa. — $Co(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$ (E I 39). Blaßrosa Blättchen. Rhombisch (?) (BILTZ, BIRK, *Z. anorg. Ch.* 159, 127). Übergang in die wasserfreien Formen s. o. Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe im Vakuum zwischen 43° und 90°: EPH., SE., *Helv.* 8, 734. D_4^{25}: 1,610 (EPH., *Helv.* 7, 474), 1,591 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 119). — $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_7O_3S)_2$. *B.* Aus dem Salz $Co(C_{10}H_7O_3S)_2$ und Ammoniak bei Zimmertemperatur (EPH., *B.* 51 [1918], 665). Blättchen. Rhombisch (?) (BILTZ, BIRK, *Z. anorg. Ch.* 159, 127). D_4^{25}: 1,408 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 119). — $Co(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$ (E I 39). *B.* Aus dem Salz $Co(C_{10}H_7O_3S)_2$ und Ammoniak in einer Kältemischung (EPH., *B.* 51 [1918], 665). Dampfdruck von Ammoniak über dem Salz bei —78,5°: 23,5 mm Hg (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 153, 124). — $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_7O_3S)_3$. Hellgelbe Nadeln (EPH., *B.* 54, 970; EPH., MOSIMANN, *B.* 55, 1614). D_4^{25}: 1,414 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 119). Löslichkeit in Wasser: EPH., MO.; EPH., *B.* 56, 1531. — $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_7O_3S)_3 + 4H_2O$. Blaßrosa Blättchen. Verliert bei 140° das Krystallwasser (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 123). — $[Co(NH_3)_5(OH_2)](C_{10}H_7O_3S)_3 + 3H_2O$. Hellrosa Flocken. Die bei 17,5° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,00064 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1531). Löslich in verd. Salzsäure (EPH., *B.* 56, 1537). — $[Co(NH_3)_5Cl](C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellrosa Nadeln (EPH., *B.* 54, 970; 56, 1538). Die bei 19° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,00126 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1531). — $[Co(NH_3)_5Br](C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellviolette Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei und zersetzt sich bei 140° (EPH., *B.* 56, 1539). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,0007 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1531). — $[Co(NH_3)_5(NO_2)](C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Die bei 19° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,00073 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1532). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (EPH., *B.* 56, 1540). — $[Co(NH_3)_5(NO_3)](C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Hellrosa Blättchen (EPH., *B.* 56, 1541). 1 Liter Wasser löst bei 18° 0,00086 Mol des Salzes (EPH., *B.* 56, 1532). — $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2](C_{10}H_7O_3S)_3 + 6H_2O$. Voluminöser Niederschlag. Wird beim Erhitzen auf 85° wasserfrei und nimmt beim Aufbewahren an der Luft schnell 2 Mol H_2O wieder auf (EPH., *B.* 56, 1538). Die bei 22° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,0027 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1531). — $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]C_{10}H_7O_3S$. a) cis-Form. Die bei 23° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,00895 Mol/l (EPH., *B.* 56, 1532). — b) trans-Form. Sehr leicht löslich; wurde daher nur in Lösung erhalten (EPH., *B.* 54, 967, 971; 56, 1532, 1535, 1542). — Nickelsalz $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$ (E I 39). Blättchen (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei (EPH., PF., *Helv.* 8, 235). Geschwindigkeit der Krystallwasserabgabe zwischen 43° und 90° im Vakuum und der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes an feuchter Luft: EPH., SE., *Helv.* 8, 734, 736. D_4^{25}: 1,608 (wasserhaltiges Salz) (EPH., *Helv.* 7, 474). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in 1 Liter Lösung) in Wasser zwischen 16,5° (2,83) und 83° (26,89): EPH., SE., *Helv.* 8, 733; vgl. EPH., PF., *Helv.* 8, 230.

Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzyl-thiuroniumsalz $C_8H_{10}N_2S + C_{10}H_8O_3S$. Prismen (aus 0,2 n-Salzsäure). Krystallographisches: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* 31, 1085. F: 193° (H., KEE.), 188—189° (unkorr.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* 16, 1273; *C.* 1925 I, 844). In organischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, in der Hitze schwer löslich (CHAM., SCH.). Löslichkeit (g in 1 Liter Lösungsmittel) in 0,2 n-Salzsäure zwischen 0° (0,2) und 100° (21,6): CHAM., SCH. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_8O_3S$. F: 269° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 299 T; *C.* 1924 II, 2583; vgl. a. VAN DUIN, *R.* 40, 101). 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 0,52 Gewichtsteile Salz (FOR., KEY.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 221° (korr.); 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 16° 0,47 Gewichtsteile Salz (FOR., KEY.). — asymm.-m-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_3S$. F: 211° (korr.); 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 10° 0,27 Gewichtsteile Salz (FOR., KEY.). — α-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 240—242° (Zers.) (AMBLER, *J. ind. eng. Chem.* 12, 1082; *C.* 1921 I, 359), 240° (korr.; ohne Zers.) (FOR., KEY.). 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 12° 0,11 Gewichtsteile Salz (FOR., KEY.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,20) und 98° (2,95): WALES, *J. ind. eng. Chem.* 14, 318; *C.* 1922 III, 720. — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 276—279° (Zers.) (AM.), 275—276° (korr.) (FOR., KEY.). 100 Gewichtsteile der leicht angesäuerten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 0,04 Gewichtsteile Salz (FOR., KEY.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,06) und 98° (0,62): WA-

Funktionelle Derivate der β-Naphthalinsulfonsäure.

β-Naphthalinsulfonsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ (H 173). *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Methanol in 35%iger Natronlauge bei ca. 20° (vgl. H 173) (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 117). — F: 56°. — Verwendung als Alkylierungsmittel: R.

β-Naphthalinsulfonsäure-l-menthylester $C_{20}H_{26}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 173; E I 39). $[\alpha]_{546,1}^{17,5}$: —64,0° (Alkohol; c = 1), —59,3° (Benzol; c = 1), —48,7° (Nitrobenzol; c = 3), —56,3° (Äthylendibromid; c = 1), —55,0° (Pyridin; c = 1), —35,1° (Chinolin; c = 3) (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1927**, 354). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol, Äthylendibromid, Pyridin und Chinolin bei 17,5°: P., MCA., *Soc.* **1927**, 355. — Gibt bei der Destillation unter 4 mm Druck ein schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) und Naphthalinsulfonsäure-(2); erhitzt man vor der Destillation einige Zeit im Rohr auf 120°, so bilden sich neben Naphthalin-sulfonsäure-(2) p-Menthan (E II 5, 27), Dimenthen (E II 5, 119) und höhere Polymerisationsprodukte (P., MCA., *Soc.* **1927**, 352). Zersetzt sich beim Erhitzen in Nitrobenzol auf 100° oder in Xylol auf 120° unter Bildung von Naphthalin-sulfonsäure-(2) und anderen Produkten (P., MCA., *Soc.* **1927**, 353). Geschwindigkeit der Zersetzung in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 65° und 105°: P., MCA., *Soc.* **1928**, 2469. Gibt beim Erhitzen mit 10—15%iger wäßriger Kalilauge oder mit Bariumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung Naphthalinsulfonsäure-(2) und ein schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2469).

β-Naphthalinsulfonsäure-d-bornylester $C_{20}H_{24}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Borneol und β-Naphthalinsulfochlorid in Pyridin unterhalb 3° (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2471). — Krystalle (aus Methanol + Petroläther). F: 76°. $[\alpha]_{546,1}^{17,5}$: +16,5° (Benzol; c = 3).

β-Naphthalinsulfonsäure-l-bornylester $C_{20}H_{24}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus l-Borneol und β-Naphthalinsulfochlorid in Pyridin unterhalb 3° (PATTERSON, MCALPINE, *Soc.* **1928**, 2471). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76°; löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2471). $[\alpha]_{546,1}^{17,5}$: —16,0° (Alkohol; c = 2,5), —16,5° (Benzol; c = 3), —15,1° (Nitrobenzol; c = 3,5), —22,4° (Äthylendibromid; c = 3,5), —17,3° (Pyridin; c = 3,5), —20,0° (Chinolin; c = 3,5) (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2471, 2473). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol, Äthylendibromid, Pyridin und Chinolin bei ca. 17,5°: P., MCA., *Soc.* **1928**, 2473. — Liefert bei der Destillation unter 18 mm Druck Camphen, Dibornylen(?) (E II 5, 405), höhere Polymerisationsprodukte und Naphthalin-sulfonsäure-(2); erhitzt man vor der Destillation einige Zeit im Rohr auf 80—90°, so erhält man neben Naphthalin-sulfonsäure-(2) einen als Dihydrocamphen angesehenen Kohlenwasserstoff (E II 5, 67), Dibornylen(?) und höhere Polymerisationsprodukte (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2465). Zersetzt sich beim Erhitzen in Toluol auf 110° unter Bildung von Dibornylen(?) und Naphthalinsulfonsäure-(2) (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2466). Geschwindigkeit der Zersetzung in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 65° und 105°: P., MCA., *Soc.* **1928**, 2469. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Camphen und andere Produkte (P., MCA., *Soc.* **1928**, 2467).

β-Naphthalinsulfofluorid $C_{10}H_7O_2FS = C_{10}H_7 \cdot SO_2F$. *B.* Beim Eintragen des Natriumsalzes der Naphthalin-sulfonsäure-(2) in Fluorsulfonsäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 47). — Krystalle (aus Benzin). F: 87—88°. Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Aceton und kaltem Essigester, löslich in Äther, Benzol und heißem Benzin. — Liefert beim Eintragen in Chlorsulfonsäure unter Kühlung Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)-fluorid-chlorid.

β-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$ (H 173; E I 39). Luminescenz bei Anregung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003.

β-Naphthalinsulfojodid $C_{10}H_7O_2IS = C_{10}H_7 \cdot SO_2I$ (H 174). Zur Bildung aus Naphthalinsulfinsäure-(2) und Jod (H 174) vgl. a. GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1823. — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 96—97° (Zers.). In Lösung sehr beständig.

β-Naphthalinsulfonamid $C_{10}H_9O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 174). Spieße (aus Alkohol). F: 213—214° (unkorr.) (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 441; G., *J. biol. Chem.* **75**, 199), 214° (unkorr.) (ABDERHALDEN, *J. biol. Chem.* **75**, 197). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Essigester (A.).

β-Naphthalinsulfonyl-glycyl-glycin, β-Naphthalinsulfonyl-diglycin $C_{14}H_{14}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 175). Wird durch Darm-Erepsin und durch Pankreas-Trypsin + Kinase nicht gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 514; *C.* **1928** II, 578).

β-Naphthalinsulfonyl-triglycyl-glycin, β-Naphthalinsulfonyl-tetraglycin $C_{18}H_{20}O_7N_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Triglycyl-glycin in 1 n-Natronlauge mit β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **178**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n- und 0,5 n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., S.

β-Naphthalinsulfonyl-tetraglycyl-glycin, β-Naphthalinsulfonyl-pentaglycin $C_{20}H_{23}O_8N_5S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **173**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n- und 0,5 n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., S.

β-Naphthalinsulfonyl-pentaglycyl-glycin, β-Naphthalinsulfonyl-hexaglycin $C_{22}H_{26}O_9N_6S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **173**, 257). — Krystalle (aus Alkohol). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., S.

β-Naphthalinsulfonyl-glycyl-dl-valyl-glycin $C_{19}H_{23}O_6N_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln und Blättchen. F: 148° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 269; *C.* **1929** I, 2321). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., S., SCH.

β-Naphthalinsulfonyl-glycyl-dl-leucin $C_{18}H_{22}O_5N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 175). *B.* Beim Schütteln von Glycyl-dl-leucin in 1 n-Natronlauge mit einer äther. Lösung von β-Naphthalinsulfochlorid (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 218; *C.* **1929** I, 2319). — F: 123° (A., R., SCHM.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCHM. Wird durch Erepsin bei 37° in 60 Stdn. nicht gespalten (A., R., SCHM.; vgl. a. A., SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 514; *C.* **1928** II, 578). Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase: A., SCHW.; A., R., SCHM.

β-Naphthalinsulfonyl-glycyl-dl-leucyl-glycin $C_{20}H_{25}O_6N_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucyl-glycin in verd. Natronlauge und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 209). — Amorph. F: 158°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 198.

β-Naphthalinsulfonyl-glycyl-dl-leucyl-dl-leucin $C_{24}H_{33}O_6N_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 210). — Amorph. F: 140°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 199.

β-Naphthalinsulfonyl-[l(+)-alanin] $C_{13}H_{13}O_4NS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 176 als [β-Naphthalinsulfonyl]-d-alanin beschrieben). *B.* Durch Spaltung von β-Naphthalinsulfonyl-dl-alanin mit Strychnin; das Strychninsalz des β-Naphthalinsulfonyl-[d(—)-alanins] scheidet sich ab; aus der Mutterlauge gewinnt man das Ammoniumsalz des β-Naphthalinsulfonyl-[l(+)-alanins] (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2508, 2510). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —22,0° (Alkohol; c = 1). — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_{12}O_4NS$. Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —44,2° (Wasser; c = 0,8).

β-Naphthalinsulfonyl-[d(—)-alanin] $C_{13}H_{13}O_4NS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d(—)-Alanin und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **51** [1907], 332). Bildung durch Spaltung von β-Naphthalinsulfonyl-dl-alanin s. bei der vorangehenden Verbindung (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2508, 2509). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128° (A., SCH.; C., G.). $[\alpha]_D^{20}$: + 13,9° (Alkohol; p = 10) (A., SCH.). — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_{12}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +44,1° (Wasser; c = 0,8) (C., G.). — Natriumsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +51,7° (Wasser; c = 2,5) (C., G.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{13}H_{13}O_4NS + 1,5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (C., G.). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —9,9° (Alkohol; c = 0,5) (C., G.).

β-Naphthalinsulfonyl-dl-alanin $C_{13}H_{13}O_4NS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 176). Nadeln (aus Benzol). F: 150—150,5° (COLLES, GIBSON, *Soc.* **125**, 2506). Schwer löslich in Benzol. — Ist durch Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten spaltbar. — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_{12}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich ab 168°. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{13}H_{13}O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 188,5°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —19,9° (Alkohol; c = 0,5).

β-Naphthalinsulfonyl-[l(+)-alanyl-l(+)-alanin] $C_{16}H_{18}O_5N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam des l(+)-Alanyl-l(+)-alanins (Syst. Nr. 3587) durch Behandeln mit Natronlauge und darauf mit β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (ABDERHALDEN, DELGADO Y MIER, *Fermentf.* **10**, 253; *C.* **1929** I, 2320). — Krystallinisch. F: 158—159°. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nur langsam hydrolysiert.

β-Naphthalinsulfonyl-dl-alanyl-dl-valyl-glycin $C_{20}H_{25}O_6N_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 198° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 152; *C.* **1929** I, 2313).

β-[β-Naphthalinsulfamino]-n-valeriansäure $C_{15}H_{17}O_4NS$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-n-valeriansäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge

(ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 38). — Nadeln (aus Wasser). F: 134,5°. 1 Tl. löst sich bei 25° in ca. 5900 Tln. Wasser.

β-Naphthalinsulfonyl-dl-valyl-glycin $C_{17}H_{20}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Valyl-glycin in verd. Natronlauge und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 266; *C.* **1929** I, 2321). — Nadeln. F: 195° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., S., SCH.

β-Naphthalinsulfonyl-dl-valyl-glycyl-glycin $C_{19}H_{23}O_6N_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 268; *C.* **1929** I, 2321). — F: 190° (unkorr.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., S., SCH.

β-Naphthalinsulfonyl-dl-leucyl-glycin $C_{18}H_{22}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und β-Naphthalinsulfochlorid (ABDERHALDEN, WACKER, *H.* **57** [1908], 327). — F: 104—105° (unkorr.) (A., W.). — Wird durch 1 n-Alkalilauge bei 38° nicht hydrolysiert (A., MÖLLER, *H.* **174**, 197). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 5 n-Natronlauge bei 38° und 2 n-Natronlauge bei 100°: A., M. Wird durch Darm-Erepsin und durch Pankreas-Trypsin+Kinase kaum gespalten (A., SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 514; *C.* **1928** II, 578). — Bariumsalz. Leicht löslich (A., W.).

β-Naphthalinsulfonyl-dl-leucyl-dl-leucin $C_{22}H_{30}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von inaktivem Leucylleucin in 1 n-Natronlauge mit β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 209). — F: 158°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Natronlauge bei 100°: A., M., *H.* **174**, 198.

Di-β-naphthalinsulfonyl-[l(—)-cystin] $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4 = [HO_2C \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 177; E I 41). Zur Bildung aus l(—)-Cystin und β-Naphthalinsulfochlorid (H 177) vgl. GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 440; ABDERHALDEN, *J. biol. Chem.* **75**, 195; G., *J. biol. Chem.* **75**, 199. — Nadeln (aus Alkohol). Nadeln oder Prismen mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (unkorr.) (G., H.; G.), 213—214° (unkorr.) (A.). Unlöslich in Wasser (G., H.), leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Essigester (A.).

Di-β-naphthalinsulfonyl-dl-cystin $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4 = [HO_2C \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln von dl-Cystin in 1 n-Natronlauge mit β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 441; vgl. G., *J. biol. Chem.* **75**, 199). — Krystalle mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 215° (unkorr.; Zers.) (G., H.).

α-[β-Naphthalinsulfamino]-β-oxy-isovaleriansäure, N-[β-Naphthalinsulfonyl]-β.β-dimethyl-serin $C_{15}H_{17}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2790).

N.N'-Bis-[β-naphthalinsulfonyl]-äthylendiamin $C_{22}H_{20}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Äthylendiamin und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Kalilauge und Äther (BERGELL, *H.* **123**, 285). — Blättchen. Schwer löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[β-naphthalinsulfonyl]-pentamethylendiamin $C_{25}H_{26}O_4N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei kurzem Kochen von überschüssigem Pentamethylendiamin mit β-Naphthalinsulfochlorid in alkoh. Lösung oder beim Schütteln von Pentamethylendiamin mit β-Naphthalinsulfochlorid in Äther und verd. Natronlauge (BERGELL, *H.* **123**, 286; vgl. a. B., *H.* **120**, 224). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 147—149° (unkorr.).

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-dl-diaminobernsteinsäure $C_{24}H_{20}O_8N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dl-Diaminobernsteinsäure (E II 4, 901) in 1 n-Natronlauge und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Zimmertemperatur (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 484). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 200° (unkorr.).

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-mesodiaminobernsteinsäure $C_{24}H_{20}O_8N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 484). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234° (unkorr.).

β-Naphthalinsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-β-naphthalinsulfonamid $C_{10}H_8O_2NClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NHCl$ (H 177). — Magnesiumsalz. Krystalle. Beständig (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 422076; *C.* **1926** I, 2841; *Frdl.* **15**, 274).

β-Naphthalinsulfonsäure-jodamid, N-Jod-β-naphthalinsulfonamid $C_{10}H_8O_2NIS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NHI$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Jod auf β-Naphthalinsulfonamid

in Gegenwart von konz. Kalilauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 850, 852). — Kaliumsalz $KC_{10}H_7O_2NIS + 1(?)H_2O$. Blaßgelbe Krystalle. Reagiert wie das Kaliumsalz des Benzolsulfonsäure-jodamids (S. 28).

β-Naphthalinsulfonsäure-hydroxylamid, β-Naphthalinsulfhydroxamsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von β-Naphthalinsulfochlorid mit Hydroxylamin in absol. Alkohol (ANGELI, BIGIAVI, JOLLES, *R. A. L.* [6] 8, 119). — Schuppen (aus Wasser). F: 153° (Zers.). In Wasser schwerer löslich als α-Naphthalinsulfhydroxamsäure. — Gibt beim Behandeln mit Alkalien β-Naphthalinsulfinsäure und untersalpetrige Säure; verläuft die Reaktion in Gegenwart von Nitrosobenzol, so erhält man neben β-Naphthalinsulfinsäure Phenylnitrosohydroxylamin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von β-Naphthalinsulfhydroxamsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (ANGELI, BIGIAVI, JOLLES, *R. A. L.* [6] 8, 120). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89°. Schwer löslich in Ligroin auch in der Wärme.

Substitutionsprodukte der β-Naphthalinsulfonsäure.

5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3ClS$, Formel I (H 180). Zur Bildung aus 1-Chlor-naphthalin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° und aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch siedende Kupfer(I)-chlorid-Lösung vgl. FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1145.

1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3BrS$, Formel II. *B.* Bei allmählichem Eintragen von diazotierter 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in eine siedende Lösung von Kupfer(I)-bromid in 36%iger Bromwasserstoffsäure (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 211). — Natriumsalz. Krystalle.

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClBrS = C_{10}H_6Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 211). — Nadeln (aus Eisessig). F: 93—94°. — Gibt beim Schütteln mit alkal. Natriumsulfit-Lösung 1-Brom-naphthalin-sulfinsäure-(2).

1-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3IS$, Formel III. *B.* Bei gelindem Erwärmen von diazotierter 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1144). — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_6O_3IS)_2$. Nadeln (aus Wasser).

Cl · SO3H I.   Br · SO3H II.   I · SO3H III.   NO2 · SO3H NO2 IV.   NO2 · SO3H V.

Chlorid $C_{10}H_6O_2ClIS = C_{10}H_6I \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Eisessig). F: 94° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145). — Gibt bei der Reduktion mit Alkalisulfit 1-Jod-naphthalin-sulfinsäure-(2) (B., S.).

5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS$, Formel IV (H 186). Elektrolytische Dissoziationskonstante: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 309.

8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_7O_5NS$, Formel V (H 187). Elektrolytische Dissoziationskonstante: FIERZ, WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 309.

β-Naphthalinthiosulfonsäure und Derivate.

Naphthalin-thiosulfonsäure-(2), β-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{10}H_8O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot SH$ (H 190). Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid-Lösung Naphthalin-sulfinsäure-(2) (TRÖGER, MENZEL, *J. pr.* [2] **103**, 214).

Naphthalin-thiosulfonsäure-(2)-S-[2.4-dimethyl-phenylester] $C_{18}H_{16}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Naphthalinsulfojodid (S. 99) in Äther oder Benzol mit dem Silbersalz des 2.4-Dimethyl-phenylmercaptans (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1823, 1824). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 80—81°.

Naphthalin-thiosulfonsäure-(2)-S-[naphthyl-(2)-ester], β.β-Dinaphthyldisulfoxyd $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ (H **6**, 663). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-disulfid (E II **6**, 613) (COHEN, SMILES, *Soc.* **1929**, 212).

Naphthalin-thiosulfonsäure-(2)-S-[6-methoxy-3-methyl-phenylester] $C_{18}H_{16}O_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 6-Methoxy-3-methyl-thiophenols und β-Naphthalinsulfojodid in Äther oder Benzol (GIBSON, MILLER, SMILES, *Soc.* **127**, 1823, 1824). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°.

3. ***Naphthalinsulfonsäure-Derivat, von dem es unbestimmt ist, ob es von α- oder β-Naphthalinsulfonsäure abzuleiten ist.***

x-Trichlor-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{10}H_4O_2Cl_4S = C_{10}H_4Cl_3\cdot SO_2Cl$. *B.* In geringer Menge bei 3-stdg. Erhitzen von α-Naphthol mit der 10-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 160° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 189, 195). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 214° (Zers.). Löst sich in Kalilauge mit roter Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht.

2. Sulfonsäuren $C_{11}H_{10}O_3S$.

1. ***1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)*** $C_{11}H_{10}O_3S$, Formel VI (vgl. H 191). *B.* Beim Schütteln von 1-Methyl-naphthalin mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Wasser (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 17). — Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser. Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, schwer in Schwefelsäure mittlerer Konzentration. — Verhalten bei der Einw. von Permanganat: E., CH. Gibt in der Kalischmelze 4-Methyl-naphthol-(1). — Kupfersalz $Cu(C_{11}H_9O_3S)_2 + 4 H_2O$. Blaßgrüne Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 135°. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei Zimmertemperatur in 46 Tln. Wasser; leichter löslich in der Wärme. — Bariumsalz $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 130—135°. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 90 Tln. Wasser; leichter löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{12}H_{12}O_3S = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin-sulfonsaure-(4)-chlorid und Methanol bei Zimmertemperatur (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 21). Aus dem Natriumsalz der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) und Dimethylsulfat in siedendem Benzol (E., CH.). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 107°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid und Alkohol bei Zimmertemperatur (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

Chlorid $C_{11}H_9O_2ClS = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 19). — Krystalle (aus Äther oder Benzol + Petroläther). F: 81°. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in Wasser 1-Methyl-naphthalin-sulfinsäure-(4). Beim Kochen mit Eisenspänen in verd. Salzsäure bildet sich 4-Methyl-thionaphthol-(1).

Amid $C_{11}H_{11}O_2NS = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid mit überschüssigem wäßrigem oder besser alkoholischem Ammoniak (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 20). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174° (E., CH.), 177° (korr.) (STEIGER, *Helv.* **13** [1930], 175, 179).

Hydrazid $C_{11}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Acetylhydrazid $C_{13}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-hydrazid und Acetanhydrid (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220—222° (Zers.).

2. ***2-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(6)*** $C_{11}H_{10}O_3S$, Formel VII (vgl. H 192). *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-naphthalin mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure (D: 1,84) auf 90—100° (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1212). — Das Natriumsalz liefert bei der Kalischmelze bei 280—300° 6-Methyl-naphthol-(2). — $NaC_{11}H_9O_3S$ (bei 130°). Blättchen (aus Wasser). — $Ba(C_{11}H_9O_3S)_2$ (bei 130°). Tafeln (aus Wasser).

VI. (Naphthalin mit CH_3 und SO_3H) VII. $HO_3S\cdot$(Naphthalin)$\cdot CH_3$ VIII. $HO_3S\cdot$(Naphthalin)$\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von 2-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid mit Alkohol (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1213). — Blättchen. F: 79—80°.

Chlorid $C_{11}H_9O_2ClS = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(6) und Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* **58**, 1213). — Säulen (aus Ligroin). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Ligroin.

Amid $C_{11}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid mit überschüssigem Ammoniak (DZIEWOŃSKI, SCHOENÓWNA, WALDMANN, *B.* 58, 1213). — Tafeln (aus Wasser), Rhomboeder (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

3. Sulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_3S$.

1. ***1-[α-Naphthyl]-äthan-sulfonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_3S = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$. Linksdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem 1-[α-Mercapto-äthyl]-naphthalin mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 600). — $[\alpha]_D^{20}$: —66,9° (verd. Salzsäure; c = 3). — $KC_{12}H_{11}O_3S$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —53,6° (Wasser; c = 4).

2. ***2.3-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(6)*** $C_{12}H_{12}O_3S$, Formel VIII auf S. 103. *B.* Beim Behandeln einer 2.3-Dimethyl-naphthalin enthaltenden Neutralölfraktion aus Steinkohlenteer (Kp: 265—267°) mit konz. Schwefelsäure bei 40—50° und 5-stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° (KRUBER, *B.* 62, 3045). — Blättchen. — Beim Behandeln mit 70%iger Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf bei 180—190° erhält man 2.3-Dimethyl-naphthalin. In der Kalischmelze entsteht 6.7-Dimethyl-naphthol-(2). — $NaC_{12}H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen. Verliert bei 120° das Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man führt 2.3-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(6) in das Chlorid über und behandelt mit Ammoniak (KRUBER, *B.* 62, 3045). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—229° (unkorr.). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

4. Sulfonsäuren $C_{13}H_{14}O_3S$.

1. ***1-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)*** $C_{13}H_{14}O_3S$, Formel IX. *B.* Beim Erwärmen von 1-Isopropyl-naphthalin mit 96%iger Schwefelsäure auf 40—45° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 742). — Blättchen (aus Benzol oder Äther). — Gibt beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser 1-Isopropyl-naphthalin. Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 240—255° bildet sich 4-Isopropyl-naphthol-(1). — Kaliumsalz $KC_{13}H_{13}O_3S$. — Anilinsalz. F: 190° (Zers.).

2. ***2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1)*** $C_{13}H_{14}O_3S$, Formel X. *B.* Beim Behandeln von 2-Isopropyl-naphthalin mit 96%iger Schwefelsäure bei 40—45° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 743). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 137° (Zers.). — Gibt in der Kalischmelze bei 160° 2-Isopropyl-naphthol-(1). Beim Destillieren des Kaliumsalzes mit Kaliumcyanid im Kohlendioxydstrom und nachfolgenden Kochen mit 40%iger alkoholischer Lauge erhält man 2-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1). — Kaliumsalz $KC_{13}H_{13}O_3S$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Anilinsalz. F: 209—210° (Zers.).

IX: $CH(CH_3)_2$, SO_3H X: SO_3H, $CH(CH_3)_2$ XI: $CH(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH$, SO_3H XII: $CH(CH_3)_2$, HO_3S, $(CH_3)_2CH$

IX. X. XI. XII.

Chlorid $C_{13}H_{13}O_2ClS = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 744). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61°.

Amid $C_{13}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 744). — Blättchen (aus Benzol). F: 140°.

5. Sulfonsäuren $C_{16}H_{20}O_3S$.

1. ***1.6-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(3 oder 7)*** $C_{16}H_{20}O_3S$, Formel XI oder XII. *B.* Beim Behandeln von Naphthalin-sulfonsäure-(2) mit Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure bei 120° (MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 748). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). — Liefert in der Kalischmelze bei 310—320° 4.7 (oder 3.8)-Diisopropyl-naphthol-(2). Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf entsteht 1.6-Diisopropyl-naphthalin. — Kaliumsalz $KC_{16}H_{19}O_3S + H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{20}O_3S$. F: 215—216°.

Methylester $C_{17}H_{22}O_3S$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Aus Ligroin. F: 77° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749).

Chlorid $C_{16}H_{19}O_2ClS$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. Aus Methanol. F: 71° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749).

Amid $C_{16}H_{21}O_2NS$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 179—180° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749).

Hydrazid $C_{16}H_{22}O_2N_2S$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. Blättchen. F: 130—132° (Zers.) (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 749).

2. ***x-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1), deren Chlorid bei 119° schmilzt*** $C_{16}H_{20}O_3S$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Naphthalin mit Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure bei 40—45° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 750). — Schuppen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Äther. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf x-Diisopropyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 38° (E II **5**, 475). — Kaliumsalz $KC_{16}H_{19}O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{20}O_3S$. F: 214°.

Chlorid $C_{16}H_{19}O_2ClS$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. Aus Alkohol. F: 119° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 751).

Amid $C_{16}H_{21}O_2NS$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 151° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 751).

3. ***x-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1), deren Chlorid bei 127° schmilzt*** $C_{16}H_{20}O_3S$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf x-Diisopropyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 38° (E II **5**, 475) (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 751). — Blättchen. — Kaliumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{16}H_{19}O_2ClS$ = $[(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. Aus Alkohol. F: 127° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 751).

7. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_3S$.

1. ***Diphenyl-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{10}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 192; E I 43). *B.* Beim Behandeln von Diphenyl mit konz. Schwefelsaure in Nitrobenzol bei ca. 50° (vgl H 192) (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 41). — F: 138°.

Chlorid $C_{12}H_9O_2ClS$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 193). Liefert beim Stehenlassen mit Natriumjodid in Aceton bei Zimmertemperatur Diphenyl-sulfinsäure-(4) und 4.4'-Diphenyl-diphenyldisulfon (E II **6**, 628) (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, ILSE, *M.* **49**, 46).

2. ***Acenaphthen-sulfonsäure-(3)*** $C_{12}H_{10}O_3S$, Formel I auf S. 106 (E I 43). Zur Bildung aus Acenaphthen und konz. Schwefelsäure (E I 43) vgl. DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 165; *B.* **57**, 1535; DZ., GALITZERÓWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 234; *C.* **1926** II, 2818. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig unter Kühlung 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(3) (DZ., ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 356; *C.* **1927** I, 1461; vgl. MORGAN, YARSLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **44** [1925], 514 T). Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid unter vermindertem Druck entsteht Acenaphthylen (DZ., ST.). Dieses bildet sich auch neben viel Polyacenaphthylen (E II **5**, 530) beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumhydroxyd auf 200—210° (DZ., ST.). — Natriumsalz $NaC_{12}H_9O_3S$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (DZ., ST.; DZ., G., K.). — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (DZ., ST.).

Chlorid $C_{12}H_9O_2ClS$ = $C_{12}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Acenaphthen-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 166; *B.* **57**, 1535). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin).

Amid $C_{12}H_{11}O_2NS$ = $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthen-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Ammoniak (DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 166; *B.* **57**, 1535). — Nadeln (aus Wasser). F: 196—199°. Sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien in der Kälte und wird aus alkal. Lösung durch Säure ausgefällt.

6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_5NS$, Formel II auf S. 106. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,38) auf das Natriumsalz der Acenaphthen-sulfonsäure-(3) in Eisessig unter Kühlung (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 356; *C.* **1927** I, 1461; vgl. MORGAN,

YARSLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **44** [1925], 514 T). — Gelb, amorph. — Liefert beim Kochen mit Natriumdichromat in Eisessig 5-Nitro-naphthalsäure-sulfonsäure-(2) (Dz., O.). Bei der Reduktion des Natriumsalzes mit Eisen in siedender verdünnter Salzsäure entsteht 6-Amino-acenaphthen-sulfonsäure-(3) (Dz., O.; vgl. a. M., Y.). — Natriumsalz $NaC_{12}H_8O_5NS$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (Dz., O.; vgl. M., Y.). — Bariumsalz. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (Dz., O.).

Methylester $C_{13}H_{11}O_5NS = O_2N\cdot C_{12}H_8\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Methanol (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 357; *C.* **1927** I, 1462). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143—144°.

Chlorid $C_{12}H_8O_4NClS = O_2N\cdot C_{12}H_8\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(3) mit Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 357; *C.* **1927** I, 1461). — Amorph. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

3. ***Acenaphthen-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{10}O_3S$, Formel III. *B.* Beim Stehenlassen von diazotierter 6-Amino-acenaphthen-sulfonsäure-(4) mit Ameisensäure, Natriumformiat und Kupferspänen (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 354; *C.* **1927** I, 1461). — Natriumsalz. Nadeln. — Bariumsalz $Ba(C_{12}H_9O_3S)_2$. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_{12}H_9\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Acenaphthen-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Phosphorpentachlorid und siedendem konzentriertem Ammoniak (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 354; *C.* **1927** I, 1461). — Nadeln (aus Ligroin). F: 182—183°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

[Formeln I–VI: H_2C—CH_2 … SO_3H (I); SO_3H, NO_2 (II); SO_3H (III); SO_3H, NO_2 (IV); SO_3H (V); Cl, SO_3H (?) (VI)]

I. II. III. IV. V. VI.

6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5NS$, Formel IV. *B.* Aus 5-Nitro-acenaphthen und der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei höchstens 20° (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 351; *C.* **1927** I, 1461). — Gelbe Nadeln. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig 5-Nitro-naphthalsäure-sulfonsäure-(3). Bei der Reduktion mit Eisen in siedender verdünnter Salzsäure bildet sich 6-Amino-acenaphthen-sulfonsäure-(4). — Natriumsalz $NaC_{12}H_8O_5NS$. Grünstichig gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{13}H_{11}O_5NS = O_2N\cdot C_{12}H_8\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(4)-chlorid mit absol. Methanol (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 352; *C.* **1927** I, 1461). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 146°.

Chlorid $C_{12}H_8O_4NClS = O_2N\cdot C_{12}H_8\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 352; *C.* **1927** I, 1461). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Benzol.

4. ***Acenaphthen-sulfonsäure-(5)*** $C_{12}H_{10}O_3S$, Formel V (E I 43). *B.* Zur Bildung aus Acenaphthen und Chlorsulfonsäure (E I 43) vgl. a. DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 168; *B.* **57**, 1536; Dz., GALITZERÓWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 223; *C.* **1926** II, 2816. Bei der Einw. von 100%iger Schwefelsäure auf Acenaphthen (Dz., ST.; Dz., G., K.). — Nadeln. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig Naphthalsäure-sulfonsäure-(4) (Dz., ST.; Dz., G., K.). Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Kaliumcyanid Acenaphthylen, beim Schmelzen mit Alkali bei 180° daneben auch Polyacenaphthylen (E II **5**, 530) (Dz., ST.; vgl. E I 43). — $NaC_{12}H_9O_3S$. Säulen (aus Eisessig) (Dz., ST.; Dz., G., K.). — Bariumsalz. Schwer löslich (Dz., ST.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3S = C_{12}H_9\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Acenaphthen-sulfonsäure-(5)-chlorid mit Alkohol (DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 169; *B.* **57**, 1537). — Nadeln (aus Ligroin). F: 137—139°.

Chlorid $C_{12}H_9O_2ClS = C_{12}H_9\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Acenaphthen-sulfonsäure-(5) und Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 169; *B.* **57**, 1536). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin).

Amid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak-Gas auf Acenaphthen-sulfonsäure-(5)-chlorid in Benzol (DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 223; vgl. DZIEWOŃSKI, STOŁYHWO, *Bl. Acad. polon.* [A] **1924**, 169; *B.* **57**, 1536). — Nadeln (aus Wasser). F: 222—223° (Dz., St.; Dz., G., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin (Dz., St.). Löst sich sehr leicht in Alkalien, wird aus alkal. Lösung durch Säure ausgefällt (Dz., St.).

6-Chlor-acenaphthen-sulfonsäure-(5?) $C_{12}H_9O_3ClS$, Formel VI. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-acenaphthen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 70° (DZIEWOŃSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 69, 70; *C.* **1927** II, 426). — Natriumsalz $NaC_{12}H_8O_3ClS$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich.

Chlorid $C_{12}H_8O_2Cl_2S = C_{12}H_8Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben des Natriumsalzes der 6-Chlor-acenaphthen-sulfonsäure-(5?) mit Phosphorpentachlorid (DZIEWOŃSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 71; *C.* **1927** II, 426). — Säulen (aus Ligroin). F: 140—141°.

Amid $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_{12}H_8Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 6-Chlor-acenaphthen-sulfonsäure-(5?)-chlorid in Benzol (DZIEWOŃSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 71; *C.* **1927** II, 426). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° bis 236°.

2. Sulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_3S$.

1. ***Dibenzyl-α-sulfonsäure*** $C_{14}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H$. Linksdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem α-Mercapto-dibenzyl (E II **6**, 638) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Aceton bei Zimmertemperatur (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 518). — $[\alpha]_D^{20}$: —36,4° (verd. Salzsäure; c = 2). — Kaliumsalz $KC_{14}H_{13}O_3S$. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: —54,0° (Wasser; c = 4).

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-sulfonsäure-(9), Tethracen-sulfonsäure-(9)*** $C_{14}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Okthracen-sulfonsäure-(9)-chlorid (S. 90) in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4,5%-iger alkoholischer Natronlauge (SCHROETER, *B.* **60**, 2039, 2044). — Bei der Destillation mit 50%iger Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf von 140—150° erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen. Die Umsetzung mit Brom in Eisessig ergibt 9.10-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen. — Natriumsalz $NaC_{14}H_{13}O_3S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{14}H_{13}O_3S)_2 + 8H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

SO_3H CH_2 CH_2 CH_2 CH_2

8. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{13}H_{10}O_3S$.

1. ***Fluoren-sulfonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_3S$, Formel VII auf S. 108 (H 193). Zur Konstitution vgl. COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 10. — *B.* Zur Bildung aus Fluoren und Chlorsulfonsäure in Chloroform (H 193) vgl. a. C., *A. ch.* [10] **14**, 17. Entsteht ferner aus Fluoren beim Behandeln mit der berechneten Menge Schwefeltrioxyd in Chloroform (C., *A. ch.* [10] **14**, 21) oder bei gelindem Erwärmen mit einem Gemisch aus 1 Mol Schwefelsäure und 2 Mol Acetanhydrid (WEDEKIND, STÜSSER, *B.* **56**, 1561). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 155° (C., *A. ch.* [10] **14**, 18). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Äther; die wäßr. Lösung ist blaßgelb und fluoresciert blau (C., *A. ch.* [10] **14**, 22). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (C., *A. ch.* [10] **14**, 23). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei ca. 25° Fluorenon-sulfonsäure-(2) (C., G., *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14**, 22). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 50—60° bildet sich 7-Nitro-fluoren-sulfonsäure-(2) (C., *A. ch.* [10] **14**, 121). Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure oder mit 95%iger Schwefelsäure in der Kälte Fluoren-disulfonsäure-(2.7) (C., G., *C. r.* **178**, 2259). Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 290° erhält man in geringer Menge 4-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (C., G., *C. r.* **180**, 1666; C., *A. ch.* [10] **14**, 28). — Natriumsalz $NaC_{13}H_9O_3S$ (bei 130°). Blättchen (aus Wasser) (W., St.; C., *A. ch.* [10] **14**, 19). Gibt mit siedender methylalkoholischer Kalilauge eine violette Lösung (W., St.). — Kaliumsalz $KC_{13}H_9O_3S$ (bei 130°) (vgl. H 194). Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (C.). 1 Liter Wasser löst bei 15° 6 g, bei 78° 40 g Salz. Die wäßr. Lösung fluoresciert bläulich. Löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt sich an feuchter Luft braun. — Bariumsalz $Ba(C_{13}H_9O_3S)_2 + 0,5 H_2O$ (vgl. H 194). Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (C.). Das bei 130° getrocknete Salz nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf. — Cadmiumsalz $Cd(C_{13}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$ (H 194). Blättchen (aus Wasser) (C.).

Chlorid $C_{13}H_9O_2ClS = C_{13}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Fluoren-sulfonsäure-(2) und Phosphorpentachlorid, zuletzt auf dem Wasserbad (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 20). — Krystalle (aus Chloroform). F: 164° (C., GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2259; C.; vgl. WEDEKIND, STÜSSER, *B.* **56**, 1561). Löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Alkohol, Äther und Ligroin (C.).

Amid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_{13}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Fluoren-sulfonsäure-(2)-chlorid mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 160° (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 21). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 213° (Zers.).

VII. [Strukturformel: CH_2, $\cdot SO_3H$] VIII. [Strukturformel: $O_2N\cdot$, CH_2, $\cdot SO_3H$] IX. [Strukturformel: SO_3H, CH]

7-Nitro-fluoren-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5NS$, Formel VIII. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-fluoren mit Schwefelsäuremonohydrat bei 20° (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 117). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Fluoren-sulfonsäure-(2) bei 50—60° (C., *A. ch.* [10] **14**, 121). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 250° (Maquennescher Block). — Natriumsalz $NaC_{13}H_8O_5NS$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). — Kaliumsalz $KC_{13}H_8O_5NS$. Blaßgelbe Nadeln. Löst sich in Wasser bei 13° zu 0,3%, bei 75° zu 6%. — Calciumsalz $Ca(C_{13}H_8O_5NS)_2$. Gelbbraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{13}H_8O_4NClS = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot SO_2Cl$. Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 239° (Zers.) (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 119). Schwer löslich in Benzol und Eisessig (C.).

2. ***Fluoren-sulfonsäure-(9)*** $C_{13}H_{10}O_3S$, Formel IX. *B.* Eine Verbindung, die vielleicht das Natriumsalz der Fluoren-sulfonsäure-(9) ist, entsteht in geringer Menge beim Kochen von 9-Chlor-fluoren mit konz. Natriumsulfit-Lösung (WEDEKIND, STÜSSER, *B.* **56**, 1560).

2. Sulfonsäuren $C_{14}H_{12}O_3S$.

9.10-Dibrom-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_3Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Bromdampf auf das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1297). — Kaliumsalz $KC_{14}H_9O_3Br_2S$. Orangegelbe Körner. Verliert beim Erhitzen an der Luft auf 100—150° 1 Mol Bromwasserstoff unter gleichzeitiger Oxydation zu 10-Brom-9-oxy-phenanthren-sulfonsäure-(2) (?) (S. 167).

[Strukturformel: CHBr·CHBr, $\cdot SO_3H$]

9. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_3S$.

1. ***Anthracen-sulfonsäure-(1)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel I (H 194; E I 44). *B.* Zur Bildung aus Anthracen durch Einw. von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure in Eisessig bei 95° (E I 44) vgl. a. BATTEGAY, BRANDT, *Bl.* [4] **33**, 1669, 1671. Entsteht neben wenig Anthracen-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen von Anthracen mit Anhydropyridinschwefelsäure (Syst. Nr. 3051) in Pyridin unter Zusatz von Petroleum auf 165—175° (BAT., BR., *Bl.* [4] **31**, 911; **33**, 1671, 1676). — *Darst.* Durch Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Zinkstaub und 20%igem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (Ausbeute ca. 85%) (FERRERO, CONZETTI, *Helv.* **11**, 1153). — Zeigt in Lösung blaue Fluorescenz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 235). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Alkalilauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. — Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Natriumchlorat in verd. Salzsäure 1-Chlor-anthrachinon (BAT., BR., *Bl.* [4] **33**, 1677). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Pyridin erhält man 9(?)-Nitro-anthracen-sulfonsäure-(1) (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082; vgl. WOROSHZOW, KOSLOW, *Ž. obšč. Chim.* **7** [1937], 729; *C.* **1938** I, 589; *Chem. Abstr.* **31** [1937], 5349). Beim Erhitzen mit 96%iger Schwefelsäure auf 150—180° entsteht ein Gemisch von Anthracen-disulfonsäure-(1.5) und Anthracen-disulfonsäure-(1.8) (BAT., BR., *Bl.* [4] **33**, 1670).

Natriumsalz $NaC_{14}H_9O_3S$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in heißem Eisessig, leicht löslich in heißem Wasser; die wäßr. Lösung zeigt starke blauviolette Fluorescenz (BATTEGAY, BRANDT, *Bl.* [4] **33**, 1674). Fluorescenzspektrum der festen Substanz nach Ultraviolett-Bestrahlung: RADULESCU, BARBULESCU, *C.* **1929** II, 1766. Löst sich in 96%iger Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe (BAT., BR.). — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle (BAT., BR., *Bl.* [4] **33**, 1676). — Kupfersalz $Cu(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Grünlichgelbe Krystalle. Wird bei 180° wasserfrei (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 236). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,81 g wasserfreies Salz. — Silbersalz $AgC_{14}H_9O_3S$. Krystalle. Färbt sich leicht dunkel (E., PF.).

1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,59 g Salz. — Magnesiumsalz $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,80 g wasserfreies Salz. — Calciumsalz $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Bräunlichgelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,27 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Strontiumsalz $Sr(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,16 g wasserfreies Salz. — Bariumsalze: $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Fast farblose Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,69 g wasserfreies Salz. — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Nadeln oder blaßgelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; zeigt in Lösung blaue Fluorescenz (Bat., Br., *Bl.* [4] **33**, 1676). — Zinksalz $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,5 g wasserfreies Salz. — Mangansalz $Mn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,48 g wasserfreies Salz. — Kobaltsalz $Co(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. Färbt sich beim Entwässern hellblau (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,39 g wasserfreies Salz. — Nickelsalz $Ni(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 180° (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,25 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthracen-sulfonsaure-(1) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (Battegay, Brandt, *Bl.* [4] **33**, 1677, 1678). — Gelbe, wahrscheinlich chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform). F: 90°.

Amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Anthracen-sulfonsäure-(1)-chlorid mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak (Battegay, Brandt, *Bl.* [4] **33**, 1678). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 205°.

9(?)-Nitro-anthracen-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_9O_5NS$, Formel II. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Pyridin (Barnett, Matthews, *Soc.* **125**, 1082; vgl. Woroshzow, Koslow, *Ž. obšč. Chim.* **7** [1937], 729; *C.* **1938** I, 589; *Chem. Abstr.* **31** [1937], 5349). — Gelbe Nadeln (aus Wasser).



2. ***Anthracen-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel III (H 194; E I 44). Zur Bildung aus Anthracen durch Einw. von Chlorsulfonsaure oder rauchender Schwefelsäure (E I 44) vgl. Battegay, Brandt, *Bl.* [4] **33**, 1669, 1671. — Zur *Darstellung* aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (H 195) vgl. a. Fieser, *Am. Soc.* **50**, 469; Ferrero, Conzetti, *Helv.* **11**, 1153. — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Pyridin erhält man 9(oder 10)-Nitro-anthracen-sulfonsäure-(2) (Barnett, Matthews, *Soc.* **125**, 1083). — Bildet im Gegensatz zu Anthracen-sulfonsäure-(1) mit Anilin kein schwer lösliches Salz (Bar., M.). — Natriumsalz $NaC_{14}H_9O_3S + 4H_2O$ (H 195). Wird bei 160° wasserfrei (Battegay, Brandt, *Bl.* [4] **33**, 1675). Schwer löslich in heißem Wasser. Zeigt in wäßr. Lösung blauviolette Fluorescenz. Löst sich in 96%iger Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle (Bat., Br.). — Kupfersalz $Cu(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$(?). Grüngelbe Krystalle. Färbt sich beim Entwässern braun (Ephraim, Pfister, *Helv.* 8, 237). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,08 g wasserfreies Salz. — Silbersalz $AgC_{14}H_9O_3S$. Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,32 g Salz (E., Pf.). — Magnesiumsalz $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,08 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Calciumsalz $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,16 g wasserfreies Salz (E., Pf.); auch in der Wärme fast unlöslich (Bat., Br.). — Strontiumsalz $Sr(C_{14}H_9O_3S)_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (E., Pf.). — Bariumsalz $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2$ (H 195). Gelblichweiße Blättchen. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser (Bat., Br.; vgl. E., Pf.). — Zinksalz $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,07 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Cadmiumsalz $Cd(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,09 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Mangansalz $Mn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,06 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Kobaltsalz $Co(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. Färbt sich beim Entwässern hellblau (E., Pf.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,05 g wasserfreies Salz. — Nickelsalz $Ni(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,05 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

9(oder 10)-Nitro-anthracen-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5NS = O_2N \cdot C_{14}H_8 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln einer Suspension des Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(2) in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,42) und Kochen des Reaktionsprodukts mit Pyridin (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1083). — Natriumsalz $NaC_{14}H_8O_5NS + 2H_2O$. Blaßgelbe Krystalle (aus konz. Essigsäure).

3. ***Anthracen-sulfonsäure-(9), Anthracen-ms-sulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3S$. Formel IV auf S. 109. *B.* Neben etwas Dianthryl-(9.9')-sulfonsäure-(10) (S. 112) beim Kochen von 9-Nitro-anthracen mit Natriumsulfit-Lösung (MINAJEW, FEDOROW, *B.* **62**, 2490; Ж. **61**, 145; *C.* **1929** II, 883). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung fast quantitativ Anthrachinon. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Bildung von Anthracen und Schwefeldioxyd. In der Natronschmelze bei 200—210° entstehen geringe Mengen Anthron. Liefert beim Erwärmen mit sehr verd. Natronlauge Dianthryl-(9.9')-sulfonsäure-(10). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 20%igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 200° bildet sich Anthronimid (E II 7, 416). — Natriumsalz $NaC_{14}H_9O_3S$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. ***Phenanthren-sulfonsäure-(1)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel V. *B.* In geringer Menge neben Phenanthren-sulfonsäure-(2), -(3) und -(9) bei 3-tägiger Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenanthren bei 60° (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2466). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung bei 100° Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(1). In der Kalischmelze bei 300° entsteht Phenanthrol-(1) (E II 6, 674). — Kaliumsalz $KC_{14}H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Eisen(II)-salz. Nadeln. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 267° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat auf dem Wassserbad (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2468). — Tafeln (aus Methanol). F: 102°. Leicht löslich in Methanol.

V. SO_3H VI. $\cdot SO_3H$ VII. Br Br $\cdot SO_2Br$

5. ***Phenanthren-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel VI (H 195; E I 44). *Darst.* Aus Phenanthren durch $3^1/_2$-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—125°; die Monosulfonsäuren werden als Natriumsalze abgeschieden, worauf die 2-Sulfonsäure als Bariumsalz gereinigt wird (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2465; *Org. Synth.* **16** [1936], 63; Coll. Vol. II [1943], 482). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Bromwasser bei 30° bildet sich 10-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2)(?) (S. 167) (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1296). Bei längerer Einw. von Bromdampf auf das Kaliumsalz erhält man 9.10-Dibrom-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2) (S. 108) (H.). Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° bis 130° ein Gemisch von Phenanthrendisulfonsäuren, das bei der Kalischmelze bei 280—305° 1.7-Dioxy-phenanthren, 2.6-Dioxy-phenanthren und 2.7-Dioxy-phenanthren liefert (F., *Am. Soc.* **51**, 2479). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln oder Tafeln. F: 291° (korr.) (F., *Am. Soc.* **51**, 2464). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

9.10-Dibrom-phenanthren-sulfonsäure-(2)-bromid $C_{14}H_7O_2Br_3S$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 10-Brom-9-oxy-phenanthren-sulfonsäure-(2)(?) (S. 167) mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid auf 135° (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1299). — Dunkelgelbes amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 204°.

VIII. SO_3H IX. Br SO_3H X. SO_3H

6. ***Phenanthren-sulfonsäure-(3)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel VIII (H 196; E I 45). *Darst.* Aus Phenanthren durch $3^1/_2$-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—125°; Abscheidung als Kaliumsalz nach Fällung der Monosulfonsäuren in Form der Natriumsalze (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2465; *Org. Synth.* **16** [1936], 63; Coll. Vol. II [1943], 482). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125—130° ein Gemisch von Phenanthrendisulfonsäuren, das bei der Kalischmelze bei 280—305° 1.6-Dioxy-phenanthren, 2.6-Dioxy-phenanthren und 3.6-Dioxy-phenanthren liefert (F., *Am. Soc.* **51**, 2477). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 222° (korr.) (F., *Am. Soc.* **51**, 2464). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_3BrS$, Formel IX (H 197; E I 46). Zur optischen Anisotropie wäßr. Lösungen vgl. a. FRIEDEL, *Ann. Physique* [9] 18, 462; ZOCHER, BIRSTEIN, *Ph. Ch.* [A] **142**, 183.

7. ***Phenanthren-sulfonsäure-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3S$, Formel X (H 197; E I 47). Zur Bildung aus Phenanthren durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (H 197; vgl. a. E I 47) vgl. FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2466. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 235° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. Sulfonsäuren $C_{18}H_{18}O_3S$.

x-Nitro-reten-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{17}O_5NS = O_2N \cdot C_{18}H_{16} \cdot SO_3H$. Über eine Nitroretensulfonsäure, die aus Reten durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 90° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit konz. Salpetersäure unter Kühlung als gelbbrauner Niederschlag entsteht (ARNOT, D.R.P. 315623; *C.* **1920** II, 188; *Frdl.* **13**, 222), vgl. ADELSON, BOGERT, *Chem. Reviews* **24** [1939], 158.

10. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{16}H_{12}O_3S$.

1-Phenyl-naphthalin-sulfonsäure-(4?) $C_{16}H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° (WEISS, WOIDICH, *M.* **46**, 457). — Natriumsalz $NaC_{16}H_{11}O_3S$. Nadeln (aus Wasser).

C_6H_5 … SO_3H (?)

2. Sulfonsäuren $C_{17}H_{14}O_3S$.

1-Benzyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 198). *B.* Aus 1-Benzyl-naphthalin durch Einw. von überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei 66° oder von Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei Raumtemperatur (DZIEWOŃSKI, DZIĘCIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 273, 278; *C.* **1928** I, 57). — Säulen (aus Benzol). F: 79—80°. Sehr hygroskopisch. — Beim Verschmelzen des Natriumsalzes mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 240° entsteht 4-Benzyl-naphthol-(1). — Natriumsalz $NaC_{17}H_{13}O_3S$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{17}H_{13}O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Bleisalz $Pb(C_{17}H_{13}O_3S)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

$CH_2 \cdot C_6H_5$ … SO_3H

Chlorid $C_{17}H_{13}O_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 1-Benzyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) (DZIEWOŃSKI, DZIĘCIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 279; *C.* **1928** I, 57). — Prismen (aus Ligroin). F: 104—105°.

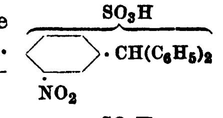
Amid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 1-Benzyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid in Benzol (DZIEWOŃSKI, DZIĘCIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 280; *C.* **1928** I, 57). — Blättchen (aus Alkohol). F: 164—165°.

11. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3S$.

Sulfonsäuren $C_{19}H_{16}O_3S$.

1. ***Triphenylmethan-sulfonsäure-(x)*** $C_{19}H_{16}O_3S = C_{19}H_{15} \cdot SO_3H$.

3-Nitro-triphenylmethan-sulfonsäure-(x) $C_{19}H_{15}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzol und konz. Schwefelsäure auf 3-Nitro-benzaldehyd (TANASESCU, *Bl.* [4] **41**, 1514). — Ziegelrote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol.



4-Nitro-triphenylmethan-sulfonsäure-(x) $C_{19}H_{15}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TANASESCU, *Bl.* [4] **41**, 1513). — Ziegelrote Krystalle. F: 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

SO_3H; $O_2N \cdot$ … $\cdot CH(C_6H_5)_2$

2. ***Triphenylmethan-α-sulfonsäure*** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_3C \cdot SO_3H$ (H 198). Zerfällt bei Ultraviolett-Bestrahlung in Triphenylcarbinol und schweflige Säure (LIFSCHITZ, *B.* **58**, 2439; L., GIRBES, *B.* **61**, 1468).

12. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3S$.

1.8-Dibenzyl-naphthalin-sulfonsäure-(4?) $C_{24}H_{20}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf 1.8-Dibenzyl-naphthalin in Nitrobenzol bei 100—110° (DZIEWOŃSKI, MOSZEW, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 285, 291; *C.* **1929** I, 1104). — Natriumsalz $NaC_{24}H_{19}O_3S$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

13. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-38}O_3S$.

Dianthryl-(9.9')-sulfonsäure-(10), Dianthranyl-ms-sulfonsäure $C_{28}H_{18}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Anthracen-sulfonsäure-(9) beim Kochen von 9-Nitro-anthracen mit Natriumsulfit-Lösung (MINAJEW, FEDOROW, *B.* **62**, 2490; Ж. **61**, 145; *C.* **1929** II, 883). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthracen-sulfonsäure-(9) mit der berechneten Menge sehr verd. Natronlauge (M., F., *B.* **62**, 2493; Ж. **61**, 149; *C.* **1929** II, 883). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung fast quantitativ Anthrachinon. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Bildung von Dianthryl-(9.9') und Schwefeldioxyd. In der Natronschmelze entsteht in geringer Menge 10-Oxo-9.10-dihydro-dianthranyl-(9.9') (E II 7, 521). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 20%igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 190—200° erhält man 10-Imino-9.10-dihydro-dianthranyl-(9.9') (E II 7, 521). — Natriumsalz $NaC_{28}H_{17}O_3S + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol. [MATERNE]

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n}O_6S_2$.

p-Menthan-disulfonsäure-(1.8)(?) $C_{10}H_{20}O_6S_2$ = $HO_3S\cdot(CH_3)C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_3H$(?). *B.* Durch Einw. von verd. NH_4HSO_3-Lösung auf Dipenten (E II 5, 89) in Gegenwart von Kieselgur (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 314). — $BaC_{10}H_{18}O_6S_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 160° wasserfrei. — Beständig gegen siedende Mineralsäuren.

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$.

1. ***Benzol-disulfonsäure-(1.2), o-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (H 198; E I 48). Zur Bildung aus diazotierter Anilin-sulfonsäure-(2) (vgl. E I 48) vgl. HOLLEMAN, *R.* **40**, 446; HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1824. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 120° Benzol-disulfonsäure-(1.2)-anhydrid (Syst. Nr. 2952) (HU., SM.).

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ (H 198; E I 48). *B.* Beim Erhitzen von Alkalisalzen der o-Benzoldisulfonsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° (HOLLEMAN, *R.* **40**, 448) oder mit Phosphorpentachlorid auf 110—170° (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1824). — Wird durch Natriumsulfit zu o-Benzoldisulfinsäure reduziert (HU., SM.). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak in Benzol das Ammoniumsalz des Benzol-disulfonsäure-(1.2)-imids (Syst. Nr. 4401) (HO.). Beim Behandeln mit Anilin und Natriumacetat in siedendem Alkohol erhält man Benzol-disulfonsäure-(1.2)-anil (HU., SM.).

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot NH_2)_2$ (H 198). Die von ARMSTRONG, NAPPER (*Chem. N.* **82**, 46; H 198) beschriebene Verbindung ist als Ammoniumsalz des Benzol-disulfonsäure-(1.2)-imids (Syst. Nr. 4401) erkannt (HOLLEMAN, *R.* **40**, 446, 449).

4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.2) $C_6H_5O_6BrS_2$, Formel I (H 199). — Äthylendiamin-Kobalt-Komplexsalz cis-$[Coen_2(C_6H_3O_6BrS_2)]_2C_6H_3O_6BrS_2$. Blaßrosa Krystalle (DUFF, *Soc.* **119**, 1986, 1988).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$ (H 199). Krystalle (aus Benzol). F: 100° (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* 2, 326; *C.* **1926** I, 2699). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 4-Brom-dithiobrenzcatechin (E II 6, 800).

4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid $C_6H_3O_6NCl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$(?). *B.* Entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von 7-Nitro-2-methyl-thianthren-bis-[S-dioxyd] (Syst. Nr. 2676) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250—280° (KRISHNA, *Soc.* **123**, 2787, 2788). — Nadeln (aus Benzol oder Äther). F: 125°. Sehr leicht löslich in Äther.

2. ***Benzol-disulfonsäure-(1.3), m-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (H 199; E I 48). *Darst.* Zur Darstellung durch Sulfurierung von Benzol mit rauchender Schwefelsäure (vgl. H 199) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 138. Ausbeuten beim Sulfurieren von benzolsulfonsaurem Barium mit Schwefelsäure (vgl. H 199; E I 48) unter verschiedenen Bedingungen: SENSEMAN, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 1124; *C.* **1922** II, 442; beim Sulfurieren von benzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumpolysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ (vgl. H 199) bei 240°: GEBLER, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 984; *C.* **1927** I, 279. — Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig m-Benzoldisulfonsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). — Das Ammoniumsalz wird bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode vollständig verbrannt (FICHTER, BRÄNDLIN, HALLAUER, *Helv.* **3**, 421). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd und Wasser unter 215 Atm. Druck auf 480° Benzol und andere Produkte (IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_6S_2$. Leicht löslich in Wasser (F., BR., H.). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak stark erhöht (WEITZ, STAMM, *B.* **61**, 1146). Flockungsvermögen für Eisen(III)-hydroxyd-Sol: W., ST. — Natriumsalz (H 199; E I 48). Phosphorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002.

Difluorid $C_6H_4O_4F_2S_2 = C_6H_4(SO_2F)_2$. *B.* Aus Benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid und Fluorsulfonsäure bei 90—100° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 21). — Krystalle (aus Benzin). F: 38—39°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Benzin.

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ (H 200; E I 48). Reagiert mit Fluorsulfonsäure bei 90—100° unter Bildung von Benzol-disulfonsäure-(1.3)-difluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 21).

4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6ClS_2$, Formel II (E I 49). Die Abspaltung von Chlor beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge ist geringfügig (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1130). — Kaliumsalz $K_2C_6H_3O_6ClS_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser (D., W., *Soc.* **1928**, 1125).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_3S_2 = C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$ (E I 49). *B.* Durch Erhitzen von Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120—130° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330). Aus diazotierter Anilin-disulfonsäure-(2.4) durch aufeinanderfolgendes Erwärmen mit Kaliumxanthogenat-Lösung, Kochen mit Kalilauge, Oxydieren mit Permanganat und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 111). — F: 89° (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125), 88° (R., B., H.). Siedet unter 1 mm Druck zwischen 180° und 190° (D., W.).

Diamid $C_6H_7O_4N_2ClS_2 = C_6H_3Cl(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (E I 49). Nadeln. F: 206—207° (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser.

I. SO_3H, $\cdot SO_3H$, Br II. SO_3H, $\cdot SO_3H$, Cl III. SO_3H, Cl·, $\cdot SO_3H$ IV. SO_3H, ·Cl, Cl·, $\cdot SO_3H$ V. SO_3H, Cl·, $\cdot SO_3H$, Cl

5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6ClS_2$, Formel III (E I 49). *B.* Aus 5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) nach SANDMEYER-GATTERMANN (OLIVIER, DE KLEERMAEKER, *R.* **39**, 644).

2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_4O_6Cl_2S_2$, Formel IV. *B.* Durch Verseifen von 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid mit Wasser (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 634). — Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_6H_2O_4Cl_4S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei 48-stdg. Erhitzen von 1.4-Dichlor-benzol mit der 30-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 140°, neben geringen Mengen 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid und Hexachlorbenzol (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 629, 632). — Krystalle (aus Benzin). F: 114°. Löslich in Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol

und Alkohol, sehr leicht in Aceton und Äther. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und ca. 5n-Schwefelsäure in Aceton, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad, erhält man 2.5-Dichlor-dithioresorcin (E II 6, 830). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160—180° 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol. Wird beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad nicht verändert.

Diamid $C_6H_6O_4N_2Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid in siedendem Benzol (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 635). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_4O_6Cl_2S_2$, Formel V auf S. 113. *B.* Durch allmähliche Zugabe von 1.3-Dichlor-benzol zu rauchender Schwefelsäure (45% SO_3) unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen auf 140—150° (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1122). — Tafeln (aus konz. Schwefelsäure). Leicht löslich in Wasser. — Wird von Bromwasser sehr langsam angegriffen. Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge nur sehr wenig Chlor ab. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz $K_2C_6H_2O_6Cl_2S_2 + 0,25H_2O$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_6H_2O_4Cl_4S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$ (E I 49). *B.* Durch Erhitzen des Bariumsalzes der 4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1123). Zur Bildung aus Resorcin-disulfonsäure-(4.6) und Phosphorpentachlorid vgl. POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* 46, 505. — F: 122—123° (D., POO.; POL., G.-F., BL.). Zeigt Triboluminescenz (D., Poo.).

Diamid $C_6H_6O_4N_2Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen des Dichlorids mit alkoh. Ammoniak (QUILICO, *G.* 57, 801). — Nadeln. F: 276° (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1123), 263° (Zers.) (QU.). Leicht löslich in heißem Wasser (D., P.).

2.4.6-Trichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_3O_6Cl_3S_2$, Formel VI. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-benzol und rauchender Schwefelsäure (72% SO_3) durch 15-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad oder 5-stdg. Erhitzen auf 115—120° (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1124). — Nadeln (aus konz. Schwefelsäure). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in konz. Schwefelsäure. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Kaliumsalz $K_2C_6HO_6Cl_3S_2$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol.

Dichlorid $C_6HO_4Cl_5S_2 = C_6HCl_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.4.6-Trichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1124). — Prismen (aus Benzin oder Essigester). F: 161,5°.

Diamid $C_6H_5O_4N_2Cl_3S_2 = C_6HCl_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1927, 1124). — Nadeln (aus Wasser). F: 248°. Leicht löslich in siedendem Wasser.

4.5.6-Trichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)(?)-dichlorid $C_6HO_4Cl_5S_2$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130—140° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* 46, 512). — Nadeln (durch Sublimation). F: 175°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

[Strukturformeln VI: SO_3H, Cl, Cl, SO_3H, Cl; VII: SO_2Cl, Cl, Cl, SO_2Cl, Cl (?); VIII: SO_3H, Br, SO_3H; IX: SO_3H, O_2N, SO_3H; X: SO_3H, X, SO_3H; XI: SO_2Cl, Cl, Cl, SO_2Cl]

VI. VII. VIII. IX. X. XI.

5-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6BrS_2$, Formel VIII (H 202). *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Brombenzol mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (OLIVIER, DE KLEERMAEKER, *R.* 39, 641). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak bei Gegenwart von Kupfersulfat im Rohr auf 170—180° 5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3). — Kaliumsalz $K_2C_6H_3O_6BrS_2 + xH_2O$ (vgl. H 202). Verwittert an der Luft. — Bariumsalz $BaC_6H_3O_6BrS_2 + 2,5H_2O$ (H 202). Verliert beim Erhitzen auf 100° bis 105° 1,5 Mol Wasser.

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$ (H 202). *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 5-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (OLIVIER, DE KLEERMAEKER, *R.* 39, 641). — Krystalle (aus Äther). F: 99—100°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Äther. — Wird in Ätherlösung am Sonnenlicht zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 230—240° 1.3.5-Trichlor-benzol.

Diamid $C_6H_7O_4N_2BrS_2 = C_6H_3Br(SO_2\cdot NH_2)_2$ (H 202). *B.* Durch Umsetzen des Dichlorids mit konz. Ammoniak (OLIVIER, DE KLEERMAEKER, *R.* **39**, 642). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 255—256°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_8NS_2$, Formel IX (H 202). *B.* Durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) auf 210—230° und Kochen des Reaktionsgemisches mit rauchender Salpetersäure (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 266).

Dichlorid $C_6H_3O_6NCl_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (H 202). *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 266). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 97—98°. — Verbindung mit Mesitylen $C_6H_3O_6NCl_2S_2 + C_6H_3(CH_3)_3$. Gelbe Prismen, die beim Aufbewahren zerfließen. F: 68° bis 70°. — Verbindung mit Naphthalin $C_6H_3O_6NCl_2S_2 + C_{10}H_8$. Hellgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 102—103°. — Verbindung mit Anisol $C_6H_3O_6NCl_2S_2 + C_7H_8O$. Hellgelbe Prismen. Schmilzt unscharf bei 55—60°.

3. ***Benzol-disulfonsäure-(1.4), p-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (H 202; E I 49). *B.* Durch etwa 12-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) mit Zinkstaub und konz. Sodalösung im Autoklaven auf 160° (OLIVIER, *R.* **39**, 502). Bei der elektrolytischen Oxydation einer Lösung des Ammoniumsalzes der Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4′) an einer Platinanode (FICHTER, BRANDLIN, HALLAUER, *Helv.* **3**, 411). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation wenig Fumarsäure und ein Sulfonsäuregemisch, wahrscheinlich Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) und Phenol-disulfonsäure-(2.5) (F., STOCKER, *Helv.* **7**, 1077; vgl. F., BR., H., *Helv.* **3**, 414). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_6S_2$. Blättchen (aus Wasser) (F., BR., H.).

2-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_5O_6ClS_2$, Formel X (X = Cl). *B.* Aus Anilin-disulfonsäure-(2.5) durch Einw. von Stickoxyden in salzsaurer Lösung unter Kühlung und folgende Behandlung mit Kupferpulver (OLIVIER, *R.* **39**, 501).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_3S_2 = C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des wasserfreien Kaliumsalzes der Säure mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (OLIVIER, *R.* **39**, 502). — Krystalle (aus Äther). F: 96,5—97°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 210° 1.2.4-Trichlor-benzol.

2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid $C_6H_2O_4Cl_4S_2$, Formel XI. *B.* s. bei 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (S. 113). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 182° (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 632). Leicht löslich in Äther, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 180° 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol. Ist nur schwer zur Säure verseifbar (G.-F., FI., *M.* 48, 629). Wird beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad nicht verändert.

Diamid $C_6H_6O_4N_2Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid mit Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 636). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_5O_6BrS_2$, Formel X (X = Br) (H 203). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und konz. Sodalösung im Autoklaven auf 160° Benzol-disulfonsäure-(1.4) (OLIVIER, *R.* **39**, 502).

2-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_5O_8NS_2$, Formel X (X = NO_2) (H 203). Zur Darstellung aus 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (H 203) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 102; vgl. a. FICHTER, BRÄNDLIN, HALLAUER, *Helv.* **3**, 417.

2. Disulfonsäuren $C_7H_8O_6S_2$.

1. ***Toluol-disulfonsäure-(2.4)*** $C_7H_8O_6S_2$, Formel I auf S. 116 (H 204). *Darst.* Man erhitzt 46 g Toluol mit 80 g Schwefelsäuremonohydrat 1 Stde. auf 125°, versetzt die auf 30° abgekühlte Lösung allmählich mit 220 g rauchender Schwefelsäure (66% SO_3) und erhitzt weitere 4 Stdn. auf 125° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 287).

Difluorid $C_7H_6O_4F_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_2F)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurefluorid mit Fluorsulfonsäure auf 130—140° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 38). — Blättchen (aus Benzin). F: 87—88°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Nitrobenzol, heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzin, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Äther. Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (H 205). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Toluol mit 8 Tln. Chlorsulfonsäure auf 140—150° (HERZOG, *Z. ang. Ch.* **39**, 728; POLLAK, Mitarb., *M.* **55** [1930], 364). Durch 3-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-fluorid mit 4 Tln. Chlorsulfonsäure auf 120—130° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 23). Aus Toluol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid bei 10-stdg. Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 100° oder besser bei 2-stdg. Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf ca. 55° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 39). — F: 55—56° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 39).

Diamid $C_7H_{10}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (H 205). F: 190—191° (korr.) (HERZOG, *Z. ang. Ch.* **39**, 729).

5-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130—140° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 332). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125°.

I. (CH_3; SO_3H; SO_3H) II. (CH_3; SO_2Cl; Cl; SO_2Cl) III. (CH_3; Cl; HO_3S; SO_3H) IV. (CH_3; Cl; Cl; HO_3S; SO_3H) V. (CH_3; CH_3; HO_3S; SO_3H)

2. ***Toluol-disulfonsäure-(3.5)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$.

2-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_7O_6ClS_2$, Formel III (H 208). *B.* Aus 6-Chlor-2-amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) durch Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384).

Dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2Cl)_2$ (H 208). *B.* Durch Erwärmen von o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 140° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 331). — F: 79° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384), 78° (R., B., H.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Diamid $C_7H_9O_4N_2ClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(SO_2 \cdot NH_2)_2$. F: 237° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384).

2.6-Dichlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_6O_6Cl_2S_2$, Formel IV. *B.* Aus 6-Chlor-2-amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor nach SANDMEYER (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384).

Dichlorid $C_7H_4O_4Cl_4S_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(SO_2Cl)_2$. F: 165° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384).

Diamid $C_7H_8O_4N_2Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. F: 290° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 384).

3. Disulfonsäuren $C_8H_{10}O_6S_2$.

1. ***o-Xylol-disulfonsäure-(3.5)*** $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel V (H 208). Zur Konstitution vgl. HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33** [1924], 307; POLLAK, Mitarb., *M.* **55** [1930], 361.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$ (H 209). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid im Rohr bei 250° 3.4.5.6.ω.ω'-Hexachlor-o-xylol oder 3.5.ω.ω.ω'.ω'-Hexachlor-o-xylol (E II 5, 284), bei 320° ein Produkt vom Schmelzpunkt 193—196° (vielleicht ein höher chlorierter Kohlenwasserstoff) (POLLAK, RUDICH, *M.* **48**, 218).

2. ***o-Xylol-disulfonsäure-(3.6)*** $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel VI. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3) mit Natriumdisulfid Na_2S_2 und Oxydation der entstandenen 6-Mercapto-o-xylol-sulfonsäure-(3) mit Permanganat (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 314; *C.* **1924** II, 632). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 3.6-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Behandeln von o-Xylol-disulfonsäure-(3.6) mit Phosphorpentachlorid (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 314; *C.* **1924** II, 633). — Öl.

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 314; *C.* **1924** II, 633). — Krystalle (aus Alkohol). F: 251°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat eine bitter schmeckende, bei 275—280° schmelzende Verbindung, vermutlich ein Diimid der Formel VII.

3. ***m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)*** $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel VIII (vgl. H 209). Von den H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) beschriebenen Präparaten kommt nach POLLAK, v. MEISSNER (*M.* **50**, 243) vermutlich nur dem aus 6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) erhaltenen Präparat von WISCHIN (*B.* **23** [1890], 3116) diese Konstitution zu, während die anderen Präparate m-Xylol-disulfonsäure-(4.6) waren. — *B.* m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) entsteht beim Verseifen des Dichlorids (s. u.) mit Baryt (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46** [1892], 154) oder beim Verseifen des Diamids (Po., v. M., *M.* **50**, 249). — Nadeln (PF.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid die Dichloride der m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) und der m-Xylol-disulfonsäure-(4.6) (Po., v. M., *M.* **50**, 249).

Die H 209, Z. 14—17 v. o. beschriebenen Salze sowie der H 209, Z. 18—20 v. o. beschriebene Diäthylester sind sinngemäß Derivate der m-Xylol-disulfonsäure-(4.6). — Die Kalium-, Barium- und Bleisalze der m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) sind leicht löslich und krystallisieren schlecht (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46** [1892], 154).

VI. VII. VIII. IX. X.

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. Die H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid beschriebene Verbindung wurde als m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid erkannt (POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 193; HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1075; Po., v. MEISSNER, *M.* **50**, 240). — *B.* m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid entsteht in geringer Menge neben m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid beim Erwärmen des Natriumsalzes der m-Xylol-sulfonsäure-(2) mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 80—90° (PFANNENSTILL, *J. pr.* [2] **46** [1892], 154; Po., v. M., *M.* **50**, 248) sowie bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) bei 110—120° (Po., v. M., *M.* **50**, 243, 249, 250). — Gelbliches, viscoses Öl. In Äther und Schwefelkohlenstoff leichter löslich als m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (Po., v. M., *M.* **50**, 248). — Liefert beim Verseifen mit verd. Alkohol und Behandeln mit Brom in Salzsäure, zuletzt bei 70—80°, 2.4-Dibrom-m-xylol (Po., v. M., *M.* **50**, 248).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. Die H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-diamid beschriebene Verbindung wurde als m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-diamid erkannt (POLLAK, LUSTIG, *A.* **433**, 193; HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1077; P., v. MEISSNER, *M.* 50, 240). — *B.* m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-diamid entsteht aus dem Dichlorid und Ammoniak (H., CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 311; *C.* **1924** II, 632; P., v. M., *M.* **50**, 248). — Nadeln (aus verd. Ammoniak und Wasser). F: 235° (CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1001; *C.* **1925** I, 2486), 223—224° (P., v. M.), 220° (H., CH.). — Oxydation mit Permanganat: CH.

6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4) $C_8H_9O_6BrS_2$, Formel IX (H 209). Zur Bildung bei der Sulfurierung von 4-Brom-m-xylol vgl. POLLAK, v. MEISSNER, *M.* **50**, 249. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° wieder 4-Brom-m-xylol.

4. ***m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)*** $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel X (H 209). Diese Konstitution kommt auch der H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4) beschriebenen Verbindung [mit Ausnahme des Präparats aus 6-Brom-m-xylol-disulfonsäure-(2.4)] zu (POLLAK, v. MEISSNER, *M.* **50**, 243). — *B.* Durch Erwärmen von m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) auf dem Wasserbad, neben wenig m-Xylol-sulfonsäure-(4) (P., v. M., *M.* **50**, 245; vgl. H 209, Z. 8 v. o.). Aus diazotierter 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) durch Umsetzung mit Kaliumxanthogenat, Verseifen des Xanthogensäureesters mit heißer Kalilauge und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Permanganat (P., LUSTIG, *A.* **433**, 198) oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit alkal. Natriumdisulfid-Lösung und Permanganat in der Kälte (HOLLEMAN, CHOUFOER, *R.* 48, 1076; vgl. H., CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632). — Geschwindigkeit der Nitrierung mit Stickstoffpentoxyd in ca. 100%iger Schwefelsäure bei 25°: KLEMENC, SCHÖLLER, *Z. anorg. Ch.* **141**, 276.

Die H 209 Z. 14—17 v. o. beschriebenen Salze sowie der H 209, Z. 18—20 v. o. beschriebene Diäthylester leiten sich sinngemäß von der m-Xylol-disulfonsäure-(4.6) ab.

Difluorid $C_8H_8O_4F_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2F)_2$. *B.* Beim Behandeln von m-Xylol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Fluorsulfonsäure bei 100° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 42; DAVIES, DICK, *Soc.* **1931**, 2107). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116—118° (DA., DI.), 116—117° (ST.). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (ST.). Sehr leicht löslich in Benzol und seinen Homologen und in Nitrobenzol, leicht in heißem Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff, kaltem Ligroin und

heißem Alkohol (St.). — Gibt beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, bei mehrtägigem Behandeln mit flüssigem Ammoniak das entsprechende Diamid (St.).

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$ (H 210). Diese Konstitution kommt auch der H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid beschriebenen Verbindung zu (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 193; Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632; *R.* **48**, 1075; P., v. Meissner, *M.* **50**, 240). — *B.* Durch Erhitzen von m-Xylol (P., L., *A.* **433**, 199; H., Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 307; *C.* **1924** II, 632; *R.* **48**, 1075; *An. Soc. españ.* **27** [1929], 473; *C.* **1930** I, 1618; P., v. M., *M.* **50**, 244), m-Xylol-sulfonsäure-(2) (P., v. M., *M.* **50**, 249) oder m-Xylol-sulfonsäure-(4) (P., L., *A.* **433**, 198; P., v. M., *M.* **50**, **244**) mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150—160°. Beim Kochen von m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-difluorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, **43**; Davies, Dick, *Soc.* **1931**, 2107). — Nadeln (aus Äther), Krystalle (aus Chloroform, Petroläther oder Ligroin). F: 130° (P., L.), 129° (H., Ch., *R.* 48, 1075; St.), 128° (P., v. M., *M.* **50**, 248). — Liefert mit Thionylchlorid bei 240° 4.6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid (E I **9**, 372), bei 260° 4.6-Dichlor-1.3-bis-trichlormethyl-benzol (?) (E II 5, 293) (P., Rudich, *M.* **43**, 220). Gibt nach Verseifen mit verd. Alkohol und Behandeln mit Brom in verd. Salzsäure bei 60° geringe Mengen 4.6-Dibrom-m-xylol (P., v. M., *M.* **50**, 245). — Gibt bei der Kondensation mit β-Amino-anthrachinon einen Baumwolle grau färbenden Küpenfarbstoff (Riess, Feiks, *M.* **52**, 376).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2\cdot NH_2)_2$ (H 210). Diese Konstitution kommt auch der H 209 als m-Xylol-disulfonsäure-(2.4)-diamid beschriebenen Verbindung zu (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 193; Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1077; P., v. Meissner, *M.* **50**, 240). — *B.* Durch Behandeln von m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit alkoh. Ammoniak (H., Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 309; *R.* **48**, **1077**). Durch mehrtägige Einw. von flüssigem Ammoniak auf m-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-difluorid (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 43; Davies, Dick, *Soc.* **1931**, 2107). — Nadeln (aus Wasser). F: 249° (H., Ch.; St.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(4.6)-diamid und ein nicht näher untersuchtes, bitter schmeckendes Produkt (Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1000; *C.* **1925** I, 2486; H., Ch., *R.* 48, 1077; *An. Soc. españ.* **27**, 476; *C.* **1930** I, 1618).

5. *p-Xylol-disulfonsäure-(2.5)* $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel I. *B.* Aus diazotierter 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) durch Umsetzung mit Natriumdisulfid Na_2S_2 und folgende Oxydation mit Permanganat unter Eiskühlung (Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 311; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1079; Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1003; *C.* **1925** I, 2486).

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 312; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1079). Bildung aus p-Xylol s. u. bei p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid. — Krystalle (aus Benzol). F: 164° (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 201), 162° (H., Ch.).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Umsetzen einer Lösung des Dichlorids in Benzol mit alkoh. Ammoniak (Holleman, Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 312; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1079). — F: 310° (unkorr.) (H., Ch.). Sehr schwer löslich in Wasser (H., Ch.). — Liefert beim Erwärmen mit Permanganat in Alkohol 4-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(2.5)-diamid (H., Ch.; Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1001; *C.* **1925** I, 2486.

I. Benzolring mit CH_3 (oben), SO_3H (rechts oben), HO_3S (links unten), CH_3 (unten)

II. Benzolring mit CH_3 (oben), HO_3S (links oben), SO_3H (rechts oben), CH_3 (unten)

III. Benzolring mit CH_3 (oben), SO_3H (rechts oben), CH_3 (links unten), CH_3 (rechts unten), SO_3H (unten)

6. *p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)* $C_8H_{10}O_6S_2$, Formel II (H 210; E I 50). *B.* Aus diazotierter 2-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(6) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit alkal. Natriumdisulfid-Lösung und Permanganat in der Kälte (Choufoer, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1004; *C.* **1925** I, 2486; Holleman, Ch., *R.* **48**, 1080).

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$ (H 210; E I 50). *B.* Beim Erhitzen von p-Xylol mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150—160°, neben wenig p-Xylol-disulfonsäure-(2.5)-dichlorid; Trennung der Isomeren durch langsame Krystallisation aus Petroläther und Auslesen der Krystalle (Pollak, Lustig, *A.* **433**, 200; Holleman, Choufoer, *R.* **48**, 1078). Neben p-Xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid bei $1^1/_2$-tägiger Einw. von Chlorsulfonsäure auf p-Xylol-sulfonsäure-(2)-fluorid (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 39). — Nadeln (aus Chloroform). F: 81° (P., L.), 75° (H., Ch., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 312; *C.* **1924** II, 632).

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (H 210). *B.* Beim Behandeln von p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit alkoh. Ammoniak (CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1003; *C.* **1925** I, 2486; HOLLEMAN, CH., *R.* 48, 1080). — F: 297° (CH.; H., CH.).

4. Disulfonsäuren $C_9H_{12}O_6S_2$.

1. ***1-Isopropyl-benzol-disulfonsäure-(x), Cumol-disulfonsäure-(x)*** $C_9H_{12}O_6S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cumoldampf in konz. Schwefelsäure bei 240° (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 726). — Liefert bei der Kalischmelze bei 330—340° x-Dioxy-cumol (E II **6**, 896). — $BaC_9H_{10}O_6S_2$.

2. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.4), Mesitylen-disulfonsäure-(2.4)*** $C_9H_{12}O_6S_2$, Formel III.

Dichlorid $C_9H_{10}O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_3C_6H(SO_2Cl)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erwärmen von Mesitylen mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure und 10 Tln. Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad unter Abdestillieren des Wassers (HOLLEMAN, ALOZERY, *R.* 48, 1082). Bei längerer Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Mesitylen-sulfonsäure-(2)-fluorid bei 20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 43). — Prismen (aus Benzol). F: 125° (korr.) (H., AL.), 121,5—122,5° (ST.). Löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther (ST.).

Diamid $C_9H_{14}O_4N_2S_2 = (CH_3)_3C_6H(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorids mit Ammoniak in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 44) oder in Benzol (HOLLEMAN, ALOZERY, *R.* 48, 1082). — Krystalle (aus Wasser). F: 244° (geringe Zersetzung) (H., AL.), 240—241° (ST.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Benzol (H., AL.).

6-Nitro-mesitylen-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_9H_9O_6NCl_2S_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Mesitylen-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 25—30° (HOLLEMAN, ALOZERY, *R.* 48, 1083). — Krystalle (aus Eisessig). F: 198—199,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Ligroin, schwer löslich in Äther.

5. Disulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_6S_2$.

1-Methyl-4-isopropyl-benzol-eso-disulfonsäure-(x), p-Cymol-eso-disulfonsäure-(x) $C_{10}H_{14}O_6S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$ (H 210). Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Bildung aus p-Cymol und Schwefelsäure: PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 690.

Dichlorid $C_{10}H_{12}O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der Säure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 689). — Flüssigkeit.

Diamid $C_{10}H_{16}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Dichlorids mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad (PHILLIPS, *Am. Soc.* **46**, 689). — Krystalle (aus Wasser). F: 168,4° (korr.). 100 g Äther lösen bei 25° 0,0727 g.

3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)*** $C_{10}H_8O_6S_2$, Formel IV auf S. 121 (H 212). Das Natriumsalz gibt beim Destillieren mit Kaliumcyanid 1.4-Dicyan-naphthalin (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 120).

2. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)*** $C_{10}H_8O_6S_2$, Formel V auf S. 121 (H 212; E I 50). Zur Darstellung durch Sulfurierung von Naphthalin mit rauchender Schwefelsäure (vgl. H 212) vgl. FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1135; LYNCH, SCANLAN, *Ind. eng. Chem.* **19**, 1010; *C.* **1927** II, 2748. Bei der Einw. von 3 Mol Schwefeltrioxyd auf Naphthalin in Chloroform bei 0—10° und Zersetzen der entstandenen Additionsverbindung mit 2 Mol SO_3 durch Eis (COURTOT, BONNET, *C. r.* **182**, 856). — Krystalle mit 4 H_2O (aus verd. Salzsäure) (F.-D., H.). Monoklin (WIDMER, *Z. Kr.* **60**, 184; *Helv.* **6**, 1137). Gibt im Vakuum bei 55° 2 Mol H_2O, bei 125° den Rest ab und schmilzt wasserfrei bei 240—245° (Zers.) (F.-D., H.). D: 1,65 (W.). Löst sich bei 20° in 0,98 Tln. Wasser (berechnet auf wasserfreie Substanz) (F.-D., H.). — Über die Bildung von Naphthalin, Naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) und Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) beim Erhitzen mit 1—93%iger Schwefelsäure im Rohr auf Temperaturen zwischen 120° und 220° vgl. L., Sc.; F.-D., H. — Nachweis neben Naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthalin-sulfonsäure-(2) und Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) als α-Naphthylaminsalz: AMBLER, WHERRY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1086; *C.* **1921** II, 431.

Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5). Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{10}H_6O_6S_2$. Monoklin. D: 1,645 (WIDMER, *Z. Kr.* 60, 187). — Lithiumsalz $Li_2C_{10}H_6O_6S_2+2H_2O$. Monoklin (FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* 6, 1138; W., *Z. Kr.* 60, 185). D: 1,664 (W.). — Natriumsalz $Na_2C_{10}H_6O_6S_2+2H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,777 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 9 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Kaliumsalz $K_2C_{10}H_6O_6S_2+2H_2O$ (H 213). Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,797 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 15 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Rubidiumsalz $Rb_2C_{10}H_6O_6S_2$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 2,2—2,3 (W.). — Caesiumsalz $Cs_2C_{10}H_6O_6S_2$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 2,17—2,25 (W.). — Kupfer(II)-salz $CuC_{10}H_6O_6S_2+6H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,783 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 21 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Magnesiumsalz $MgC_{10}H_6O_6S_2+6H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,635 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 22 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Calciumsalz $CaC_{10}H_6O_6S_2+2H_2O$. Triklin (F.-D., H.; W.). D: 1,752 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 40 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Strontiumsalz $SrC_{10}H_6O_6S_2+H_2O$. Krystallographische Untersuchung: W. D: 2,19 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 96 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Bariumsalz $BaC_{10}H_6O_6S_2+H_2O$ (vgl. dagegen H 213). Rhombisch (F.-D., H.; W.). D: 2,282 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 470 Tln., bei 100° in ca. 250 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Zinksalz $ZnC_{10}H_6O_6S_2+6H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,793 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 28 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Thallium(I)-salz $Tl_2C_{10}H_6O_6S_2$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 3,55 (W.). — Bleisalz $PbC_{10}H_6O_6S_2+3H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 2,475 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 82 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Kobalt(II)-salz $CoC_{10}H_6O_6S_2+6H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,771 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 46 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Nickel(II)-salz $NiC_{10}H_6O_6S_2+6H_2O$. Monoklin (F.-D., H.; W.). D: 1,788 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18° in 73 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzyl-thiuroniumsalz $2C_8H_{10}N_2S+C_{10}H_8O_6S_2$. Blaßgelbe Krystalle (aus 0,2n-Salzsäure). Krystallographische Untersuchung: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* 31, 1086. F: 251° (korr.; Zers.) (H., K.), 244—245° (unkorr.; geringe Zers.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* 16, 1273; *C.* 1925 I, 844). Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol und Eisessig (CH., SCH.). Löslichkeit in 0,2n-Salzsäure zwischen 0° (0,03) und 100° (77,6 g/l) (CH., SCH.).

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid mit Methanol in konz. Natronlauge bei 20° (RODIONOW, *Bl.* [4] 45, 120). — Krystalle (aus Chloroform). F: 205°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Essigester, Benzol und Chloroform.

Difluorid $C_{10}H_6O_4F_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2F)_2$. *B.* Aus Naphthalin und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 70—80°, neben einem isomeren Difluorid vom Schmelzpunkt 125° (S. 123) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 47, 49). — Krystalle (aus Toluol). F: 203°. Sublimiert im Hochvakuum. Leicht löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Benzol, Alkohol und Tetralin, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 40° Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid. Bei längerem Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf ca. 100° entsteht Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid.

Fluorid-chlorid $C_{10}H_6O_4ClFS_2 = C_{10}H_6(SO_2F)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von Naphthalin-sulfonsäure-(1)-fluorid mit Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 51). — Krystalle (aus Aceton). F: 174°. Leicht löslich in heißem Aceton und heißem Benzol, löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Wasser. — Liefert bei der Umsetzung mit Ammoniak in Äther Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-fluorid-amid, bei der Einw. von flüssigem Ammoniak Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-diamid.

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ (H 213). *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Naphthalin bei 30—40° (I. G. Farbenind., D.R.P. 466441; *C.* 1929 I, 3145; *Frdl.* 16, 507), zum Schluß bei 85° (RODIONOW, *Bl.* [4] 45, 119; vgl. a. CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 9, 119; *C.* 1927 II, 929). Bei der Umsetzung des Dinatriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit Phosphorpentachlorid in Toluol bei 100° (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 607). Bei Einw. von Aluminiumchlorid auf Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-difluorid in Nitrobenzol bei 40° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 49). — F: 183° (unkorr.) (I. G. Farbenind.; Ro.).

Fluorid-amid $C_{10}H_8O_4NFS_2 = C_{10}H_6(SO_2F)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-fluorid-chlorid und Ammoniak in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 51). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 252—253°. Leicht löslich in heißem Aceton, ziemlich leicht in heißem Eisessig und kaltem Aceton, unlöslich in Benzin, Benzol und Wasser.

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-difluorid oder -fluorid-chlorid und flüssigem Ammoniak (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 49, 51). Aus Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid und konz. Ammoniak (FIERZ-DAVID, HASLER,

Helv. **6**, 1139). — Nadeln (aus Natronlauge durch Fällen mit Säure). Schmilzt nicht bis 340° (St.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem verdünntem Ammoniak (St.).

3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_8NS_2$, Formel VI (H 213). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 30° 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) und etwas 3.7-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)(?) (Woroshtzow, *Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.* **4**, 105; *C.* **1922** III, 370). Liefert bei der Einw. von Natriumchlorat und heißer verdünnter Salzsäure 4.8-Dichlor-2-nitro-naphthalin (Kalle & Co., D.R.P. 343147; *C.* **1922** II, 143; *Frdl.* **13**, 287; Friedländer, Karamessinis, Schenk, *B.* **55**, 48). — $BaC_{10}H_5O_8NS_2$. Gelbliche Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

IV. V. VI. VII. VIII.

4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_7O_8NS_2$, Formel VII (H 213). Wird durch Natriumchlorat in verd. Salzsäure bei 90—95° zu 4.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin chloriert (Friedländer, Karamessinis, Schenk, *B.* **55**, 46, 49).

3.7-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (?) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2$, Formel VIII. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) bei der Nitrierung von 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit Salpeterschwefelsäure bei 30° (Woroshtzow, *C.* **1922** III, 369).

3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2$, Formel IX (H 213). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Erzeugt auf Gelatine beim Belichten braune Färbungen (Woroshtzow, Staatl. Anilinfabr., D.R.P. 402503; *C.* **1924** II, 2789; *Frdl.* **14**, 1109). — Natriumsalz. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Farberisches Verhalten: W., *C.* **1922** III, 370.

IX. X. XI.

3. ***Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2$, Formel X (H 213). Zur Darstellung durch Sulfurierung von Naphthalin oder Naphthalin-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure vgl. Fierz-David, Hasler, *Helv.* **6**, 1139; Ambler, Scanlan, *Ind. eng. Chem.* **19**, 418; *C.* **1927** II, 1831. — Prismen mit $4H_2O$ (aus Wasser oder konz. Salzsäure). Monoklin (Widmer, *Z. Kr.* **60**, 184; F.-D., H.). Gibt beim Erhitzen das Krystallwasser allmählich ab und schmilzt bei ca. 125° unter Zersetzung (F.-D., H.). D: 1,56 (W.). 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich in 0,61 Tln. Wasser von 20° (F.-D., H.). Über die Bildung von Naphthalin, Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) und Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) beim Erhitzen mit 1—93%iger Schwefelsäure im Rohr auf Temperaturen zwischen 120° und 230° vgl. A., Sc., *Ind. eng. Chem.* **19**, 420; F.-D., H., *Helv.* **6**, 1144. — Nachweis neben Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) auf Grund der geringeren Löslichkeit des Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) in verd. Schwefelsäure: Ambler, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1194; *C.* **1921** II, 535.

Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6). Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{10}H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in ca. 2 Tln. Wasser (Fierz-David, Hasler, *Helv.* **6**, 1141). — Natriumsalz $Na_2C_{10}H_6O_6S_2 + 7H_2O$ (H 214). Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 3 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Kaliumsalz $K_2C_{10}H_6O_6S_2$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 5 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Kupfer(II)-salz $CuC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 2 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Magnesiumsalz $MgC_{10}H_6O_6S_2 + 6H_2O$. Rhombisch (F.-D., H.). — Calciumsalz $CaC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 10 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Strontiumsalz $SrC_{10}H_6O_6S_2 + 5H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 10 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Bariumsalz $BaC_{10}H_6O_6S_2 + 3^1/_2 H_2O$ (vgl. H 214). Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 16 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Zinksalz $ZnC_{10}H_6O_6S_2 + 6H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 3 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Bleisalz $PbC_{10}H_6O_6S_2 + 4H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 18—20° in 12 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Kobalt(II)-salz $CoC_{10}H_6O_6S_2 + 6H_2O$. Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 5 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Nickel(II)-salz $NiC_{10}H_6O_6S_2 + 6H_2O$.

Rhombisch. 1 Tl. wasserfreie Substanz löst sich bei 18—20° in 5 Tln. Wasser (F.-D., H.). — Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzyl-thiuroniumsalz $2C_8H_{10}N_2S + C_{10}H_8O_6S_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus 0,2 n-Salzsäure). Krystallographische Untersuchung: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* **31**, 1088. F: 234—235° (unkorr.; Zers.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1273; *C.* **1925** I, 845). Gibt bei 81° Wasser ab (HANN, K.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in kalten organischen Lösungsmitteln (CH., SCH.).

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Behandeln von Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid mit konz. Ammoniak (FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1141). — F: 297—298°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. Leicht löslich in Natronlauge.

4. ***Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2$, Formel XI auf S. 121 (H 215). *B.* Über die Ausbeuten an Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) bei 1- bis 11-stdg. Erhitzen von Naphthalin mit 100%iger Schwefelsäure auf 160° (bzw. 180°) vgl. FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1142. Bildung von Naphthalin-disulfonsaure-(2.6) beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) oder Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit 69—93%iger Schwefelsäure auf Temperaturen zwischen 120° und 200°: F.-D., HAS., *Helv.* **6**, 1144; AMBLER, SCANLAN, *Ind. eng. Chem.* **19**, 420; *C.* **1927** II, 1831; LYNCH, SC., *Ind. eng. Chem.* **19**, 1012; *C.* **1927** II, 2748. Geschwindigkeit der Bildung aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 160°: HEID, *Am. Soc.* **49**, 846. — Geht in 93%iger Schwefelsäure bei 160° in geringem Ausmaß in Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) über (F.-D., H.). — Nachweis neben Naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthalin-sulfonsäure-(2) und Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) als β-Naphthylaminsalz: A., WHERRY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1086; *C.* **1921** II, 431. — Quantitative Bestimmung neben Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) auf Grund der Löslichkeiten der Bleisalze: HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835.

Calciumsalz. Scheidet sich aus wäßr. Lösung beim Erhitzen auf 130° im Rohr quantitativ ab (FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1145). — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser (F.-D., H.). — Bleisalz. Bei 25° lösen sich in 100 cm³ Wasser 0,19 g wasserfreies Salz (HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835). Löslichkeit von Gemischen mit dem Bleisalz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7): HALL., L. — Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzyl-thiuroniumsalz $2C_8H_{10}N_2S + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus 0,2 n-Salzsäure). Krystallographische Untersuchung: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* **31**, 1086. F: 258° (unkorr.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1273; *C.* **1925** I, 845; vgl. HANN, K., *J. phys. Chem.* **31**, 1086 Anm.), 256° (korr.) (HANN, K.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol (CH., SCH.). Löslichkeit in 0,2 n-Salzsäure zwischen 0° (0,7) und 100° (47,3 g/l) (CH., SCH.).

Fluorid-chlorid $C_{10}H_6O_4ClFS_2 = C_{10}H_6(SO_2F) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Naphthalin-sulfonsäure-(2)-fluorid und überschüssiger Chlorsulfonsäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 52). — Krystalle (aus Benzin). F: 114—116°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzin und kaltem Äther. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak in Äther Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)-fluorid-amid, mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)-diamid.

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ (H 216). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° (HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835). — Nadeln (aus Xylol). F: 228—229° (korr.).

Fluorid-amid $C_{10}H_8O_4NFS_2 = C_{10}H_6(SO_2F) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)-fluorid-chlorid und Ammoniak in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 52). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Wasser.

Diamid $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (H 216). *B.* Bei längerem Behandeln von Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)-fluorid-chlorid mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 52). — Krystalle (aus verd. Ammoniak + Salzsäure). F: 303—305° (Kupferblock).

4.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_{10}H_6O_{10}N_2S_2$, Formel XII (H 216). Wird bei Gegenwart von Nickel in Wasser bei 91—92° unter Druck zu 4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) hydriert (FELDMANN, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 408; *C.* **1926** I, 84).

5. ***Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2$, Formel XIII (H 216). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Naphthalin-Dampf auf konz. Schwefelsäure bei 220—245° (AMBLER, LYNCH, HALLER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1266; *C.* **1925** I, 844). Bei der Sulfurierung von Naphthalin mit 100%iger Schwefelsäure bei 160° [vgl. H 215 bei Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)] entstehen etwa 65% Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1143). Bildung von Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) beim Erhitzen von Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) oder Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit 69—85%iger Schwefelsäure im Rohr auf Temperaturen

zwischen 120° und 200°: L., SCANLAN, *Ind. eng. Chem.* **19**, 1012; *C.* **1927** II, 2748; A., SC., *Ind. eng. Chem.* **19**, 420; *C.* **1927** II, 1831; beim Erhitzen des Bariumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit 93%iger Schwefelsäure auf 160°: F.-D., HAS., *Helv.* **6**, 1144. Reinigung über das Calciumsalz: HEID, *Am. Soc.* **49**, 845. — Geschwindigkeit der Umwandlung in Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 160°: HEID. — Nachweis neben Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) als β-Naphthylaminsalz: A., *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1194; *C.* **1921** II, 535. Quantitative Bestimmung neben Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) auf Grund der Löslichkeiten der Bleisalze: HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835.

Bleisalz. Bei 25° lösen sich in 100 cm³ Wasser 8,2 g wasserfreies Salz (HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835). Löslichkeit von Gemischen mit dem Bleisalz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6): HALLER, L. — Salz des S-Benzyl-isothioharnstoffs, S-Benzylthiuroniumsalz $2C_8H_{10}N_2S + C_{10}H_8O_6S_2 + H_2O$. Krystalle (aus 0,2n-Salzsäure). Krystallographische Untersuchung: HANN, KEENAN, *J. phys. Chem.* **31**, 1087. F: 211—212° (korr.; geringe Zers.) (HANN, K.), 199—200° (unkorr.; Zers.) (CHAMBERS, SCHERER, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1273; *C.* **1925** I, 845). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol (CH., SCH.). Löslichkeit in 0,2n-Salzsäure zwischen 0° (0,7) und 100° (177,8 g/l): CH., SCH.

XII. (Formel: O_2N, SO_3H, HO_3S, NO_2) XIII. (Formel: HO_3S, SO_3H) XIV. (Formel: HO_3S, SO_3H, Cl)

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ (H 217). Zur Bildung aus der Säure und Phosphorpentachlorid vgl. HALLER, LYNCH, *Ind. eng. Chem.* **16**, 274; *C.* **1924** II, 1835. — Krystalle (aus Eisessig). F: 158,5—159,5° (korr.).

3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_7O_6ClS_2$, Formel XIV (H 217). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220° 2.3.6-Trichlor-naphthalin (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 377).

6. ***Derivate von Naphthalin-disulfonsäuren*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

Difluorid $C_{10}H_6O_4F_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2F)_2$. *B.* Aus Naphthalin und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 70—80°, neben Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-difluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 47). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Petroläther und Aceton, schwer löslich in Tetralin, Benzol und Toluol. — Einw. von flüssigem Ammoniak: ST.

Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2S_2 = C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Difluorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 40° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 48). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 118°. — Einw. von Ammoniak in Äther: ST.

4. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2$, Formel I.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ (H 219). *B.* Beim Kochen von 2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) mit Kupfer und wenig Kupfersulfat in Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 2.2'-Dimercapto-diphenyl. Die bei der Einw. von Alkalisulfit in heißem Wasser und anschließenden Zugabe von verd. Mineralsäure ausgeschiedene Disulfonsäure geht in wenigen Minuten in Diphenylen-(2.2')-disulfoxyd (Formel II; Syst. Nr. 2676) über.

I. (Formel: HO_3S, SO_3H) II. (Formel: $SO_2\cdot S$) III. (Formel: ClO_2S, SO_2Cl, Cl, Cl) IV. (Formel: HO_3S, SO_3H)

2. ***Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid $C_{12}H_6O_4Cl_4S_2$, Formel III. *B.* Aus Benzidin-disulfonsäure-(3.3') durch Ersatz der Aminogruppen durch Chlor und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Krystalle (aus Eisessig). F: 179°.

3. ***Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2$, Formel IV auf S. 123.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 219; E I 50). *B.* Beim Behandeln von Diphenyl mit Chlorsulfonsäure (POLLAK, RIESS, *M.* 53/54, 93). Durch Schmelzen von Phenol mit Schwefel und Schwefelalkalien und Einleiten von Chlor in eine salzsaure Suspension des Reaktionsprodukts (P., R., *M.* 53/54, 99). — F: 203°.

4. ***Acenaphthen-disulfonsäure-(3.x) (Schmelzpunkt des Diamids 282°), „Acenaphthen-α-disulfonsäure"*** $C_{12}H_{10}O_6S_2$, Formel V. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* 1926 II, 2816. — *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Acenaphthen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Dz., STOLYHWO, *B.* 57, 1534, 1538). — Die Alkalisalze liefern bei der Einw. von Natriumamalgam in wäßr. Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd Acenaphthen-sulfonsäure-(3) (S. 105) und Acenaphthen (Dz., ST.). — Natriumsalz. Wird aus saurer konzentrierter Lösung durch Kochsalz ausgesalzen; sehr schwer löslich in Alkohol (Dz., ST.). — Bariumsalz $BaC_{12}H_8O_6S_2$. Stäbchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Dz., ST.).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_6S_2 = C_{12}H_8(SO_3 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Dichlorids mit Methanol (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1539). — Nadeln (aus Ligroin). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Acenaphthen-α-disulfonsäure mit Phosphorpentachlorid auf 120° (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1538).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = C_{12}H_8(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Dichlorids mit konz. Ammoniak (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1538). — Nadeln (aus Wasser). F: 282° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien.

x-Nitro-acenaphthen-disulfonsäure-(3.x) $C_{12}H_9O_8NS_2 = C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der Acenaphthen-α-disulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,49) und Eisessig bei 15—20° (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1539). — $Na_2C_{12}H_7O_8NS_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Essigsäure.

5. ***Acenaphthen-disulfonsäure-(3.x) (Schmelzpunkt des Diamids 301°), „Acenaphthen-β-disulfonsäure"*** $C_{12}H_{10}O_6S_2$, Formel V. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* 1926 II, 2816. — *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf Acenaphthen unterhalb 20° (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1539). — Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in Wasser Acenaphthen-sulfonsäure-(3) (S. 105) und Acenaphthen (Dz., ST.). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Dz., ST.). — Bariumsalz $BaC_{12}H_8O_6S_2$. Stäbchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Dz., ST.).

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Säure mit Phosphorpentachlorid auf 120° (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1539).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = C_{12}H_8(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und konz. Ammoniak bei 100—120° (DZIEWOŃSKI, STOLYHWO, *B.* 57, 1539). — Nadeln (aus Wasser). F: 301° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien.

V. H_2C—CH_2 · SO_3H · SO_3H

VI. $O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CHX \cdot CHX \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2$

2. Disulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_2$.

1. ***Dibenzyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

α.α'-Dichlor-4.4'-dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2'), 4.4'-Dinitro-stilbendichlorid-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_{10}N_2Cl_2S_2$, Formel VI (X = Cl). *B.* Das Dikaliumsalz entsteht bei der Einw. von 2 Mol Kaliumhydroxyd auf die wäßr. Lösung der Dipyridinverbindung des α.α'-Dichlor-4.4'-dinitro-dibenzyl-sulfonsäure-(2.2')-dimethylesters (Syst. Nr. 3051) (RUGGLI, PEYER, *Helv.* 9, 943). — $K_2C_{14}H_8O_{10}N_2Cl_2S_2$. Krystalle (aus Wasser).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_{10}N_2Cl_2S_2 = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-dimethylester in Nitrobenzol bei 170—180° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* 9, 942). — Gelbliche Krystalle (aus Tetrachloräthan). Zersetzt sich bei 252°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, löslich in Tetrachloräthan.

α.α'-Dibrom-4.4'-dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2'), 4.4'-Dinitro-stilbendibromid-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_{10}N_2Br_2S_2$, Formel VI (X = Br). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes der 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Brom in der Wärme (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 938). — $K_2C_{14}H_8O_{10}N_2Br_2S_2$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad nicht verändert.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_{10}N_2Br_2S_2 = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat auf 150—160° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 938). Beim Behandeln von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2')-dimethylester mit Brom in Nitrobenzol bei 150—160° (R., P., *Helv.* **9**, 940). — Blaßgelbes Pulver (aus Nitrobenzol und Acetylentetrachlorid). Zersetzt sich bei 245—250°. — Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht ein wasserlösliches bromhaltiges Salz, das beim Erwärmen mit Dimethylsulfat wieder in den Dimethylester übergeht.

2. ***4.4'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), Di-p-tolyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2$, Formel VII.

Dichlorid $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(3) mit Kupfer und wenig Kupfersulfat in Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Nadeln (aus Eisessig). F: 117—118°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure m-Tolylmercaptan.

Diamid $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf p.p-Ditolyl bei 0—5°, Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak und Abtrennen des Diamids durch Lösen in Natronlauge (HARDING, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 139 T; *C.* **1925** II, 542). — F: ca. 300°.

VII. $CH_3\cdot$ [Biphenyl mit HO_3S, SO_3H] $\cdot CH_3$ VIII. $HO_3S\cdot$ [Fluoren, CH_2] $\cdot SO_3H$

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{13}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Fluoren-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{13}H_{10}O_6S_2$, Formel VIII (E I 51). Zur Konstitution vgl. COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* 178, 2259, 2261; C., *A. ch.* [10] 14 [1930], 39. — *B.* Zur Bildung aus Fluoren und konz. Schwefelsäure vgl. C., *A. ch.* [10] 14, 34, 36. Neben Fluoren-sulfonsäure-(2) beim Behandeln von Fluoren mit Chlorsulfonsäure in Chloroform bei ca. 10° (C., *A. ch.* [10] **14**, 32). Aus Fluoren-sulfonsäure-(2) beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure oder mit 95%iger Schwefelsäure in der Kälte (C., G., *C. r.* 178, 2259). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C., *A. ch.* [10] 14, 34. — Wird durch Permanganat in wäßr. Lösung bei ca. 25° zu Fluorenondisulfonsäure-(2.7) oxydiert (C., *A. ch.* [10] **14**, 37). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 50° x-Nitro-fluoren-disulfonsäure-(2.7) (s. u.) (C., *A. ch.* [10] **14**, 125). — $K_2C_{13}H_8O_6S_2$ (E I 51). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (C., *A. ch.* [10] **14**, 35).

Dichlorid $C_{13}H_8O_4Cl_2S_2 = C_{13}H_8(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus Fluoren-disulfonsäure-(2.7) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 33). — Krystalle (aus Toluol oder Eisessig). F: 225—226° (C., GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2259), 225° (Maquennescher Block) (C.).

Diamid $C_{13}H_{12}O_4N_2S_2 = C_{13}H_8(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Dichlorids mit konz. Ammoniak im Rohr auf 160° (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 315° (Maquennescher Block).

x-Nitro-fluoren-disulfonsäure-(2.7) $C_{13}H_9O_8NS_2 = O_2N\cdot C_{13}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Fluoren-disulfonsäure-(2.7) mit Salpeterschwefelsäure (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 126). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Lösung gelbe Krystalle, deren Zusammensetzung annähernd der einer x-Nitro-fluorenon-disulfonsäure-(2.7) entspricht (C., *A. ch.* [10] **14**, 128). — Kaliumsalz $KC_{13}H_8O_8NS_2$. Orangefarbenes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{13}H_8O_8NS_2)_2$. Orangerotes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Fluoren-disulfonsäure-(x)*** $C_{13}H_{10}O_6S_2 = C_{13}H_8(SO_3H)_2$. Über die Beziehungen zu der β- und γ-Fluoren-disulfonsäure von SCHMIDT, RETZLAFF, HAID (E I 51) ist nichts bekannt. — *B.* In geringer Menge neben Fluoren-disulfonsäure-(2.7) bei der Sulfurierung von Fluoren mit konz. Schwefelsäure (COURTOT, *A. ch.* [10] **14**, 35). — Gibt ein bei 219° schmelzendes krystallisiertes Dichlorid.

2. Disulfonsäuren $C_{14}H_{12}O_6S_2$.

1. ***Stilben-disulfonsäure-(2.2′)*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

Diphenylester $C_{26}H_{20}O_6S_2 = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorids (s. u.) mit Phenol und 50%iger Kalilauge bei 60° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 950). — Krystalle (aus Aceton). F: 184,5—185°.

Dichlorid $C_{14}H_{10}O_4Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Kochen von diazotierter 4.4′-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2′) mit Alkohol in Gegenwart von etwas Kupfer(I)-oxyd und Erhitzen des Natriumsalzes der erhaltenen Säure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 950). — Nicht rein erhalten. Bräunliche Krystalle.

4.4′-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, Formel IX (H 222). *Darst.* Durch Behandeln von p-Nitro-toluol mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) unterhalb 110° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 161). — Das Dinatriumsalz liefert beim Behandeln mit Brom in Wasser, zuletzt in der Wärme, je nach den Bedingungen neben α.α′-Dibrom-4.4′-dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) das Disulton der 4.4′-Dinitro-α.α′-dioxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Syst. Nr. 3008) oder das Sulton der α′-Brom-4.4′-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Syst. Nr. 2906); reagiert analog mit Chlor (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 937). — Kaliumsalz. 1 Tl. löst sich in 286 Tln. Wasser (R., P., *Helv.* **9**, 944).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2 = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Dinatriumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat auf 150—160° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 939). — Krystalle (aus Acetylentetrachlorid). Zersetzt sich bei 249—257°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Nitrobenzol unter teilweiser Zersetzung.

Diphenylester $C_{26}H_{18}O_{10}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$. trans-Form(?) (H 223). Wird durch Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in siedendem Eisessig zu 4.4′-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2′)-diphenylester reduziert (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 950). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung in Acetylentetrachlorid auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{18}O_{10}N_2Cl_2S_2$(?) (hellgelbe Krystalle aus Eisessig; F: 220°) (R., P., *Helv.* **9**, 939; vgl. E. PEYER, Dissert. [Basel 1926]). Reagiert nicht mit Brom in heißem Eisessig (R., P.).

IX. $O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NO_2$ X. $O_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CHBr \cdot CH(O\text{-}) \cdot C_6H_3(SO_2\text{-}) \cdot NO_2$

4.4′-Dinitro-α-brom-stilben-disulfonsäure-(2.2′) $C_{14}H_9O_{10}N_2BrS_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Sultons der α′-Brom-4.4′-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Formel X; Syst. Nr. 2906) mit 1 Mol Natronlauge auf ca. 40° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 944). — Dikaliumsalz $K_2C_{14}H_7O_{10}N_2BrS_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

Dimethylester $C_{16}H_{13}O_{10}N_2BrS_2 = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Sultons der α′-Brom-4.4′-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Formel X; Syst. Nr. 2906) mit Pyridin auf dem Wasserbad und Erhitzen der entstandenen Additionsverbindung mit Dimethylsulfat auf 170—180° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 943). — Blaßgelbe Krystalle (aus Acetylentetrachlorid). F: 204°. Wird aus heißem Chloroform und Aceton durch Alkohol gefällt. — Gibt mit 2 Mol Pyridin ein Additionsprodukt.

2. ***9.10-Dihydro-phenanthren-disulfonsäure-(x) (Schmelzpunkt des Dichlorids 263°)*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *B.* Neben einer isomeren Verbindung (s. u.) beim Erwärmen von 9.10-Dihydro-phenanthren mit konz. Schwefelsäure auf 80°; Trennung der Isomeren über die Bariumsalze (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 650). — Gibt bei längerem Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 200° 9.10-Dihydro-phenanthren. — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_{10}O_6S_2$. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{14}H_{10}O_4Cl_2S_2 = C_{14}H_{10}(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 650). — Krystalle (aus Benzol). F: 263° (Zers.).

3. ***9.10-Dihydro-phenanthren-disulfonsäure-(x) (Schmelzpunkt des Dichlorids 184—185°)*** $C_{14}H_{12}O_6S_2 = C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *B.* s. o. bei der isomeren Verbindung (Nr. 2). — Gibt bei längerem Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 200° 9.10-Dihydro-phenanthren (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 651). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{14}H_{10}O_4Cl_2S_2 = C_{14}H_{10}(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 651). — Krystalle (aus Essigester). F: 184—185°.

6. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Diphenylacetylen - disulfonsäure - (2.2′), Tolan - disulfonsäure - (2.2′)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C \vdots C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4.4′-Dinitro-diphenylacetylen-disulfonsäure-(2.2′), 4.4′-Dinitro-tolan-disulfonsäure-(2.2′) $C_{14}H_8O_{10}N_2S_2$, Formel I. *B.* Beim Erwärmen des Sultons der α′-Brom-4.4′-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Formel X; Syst. Nr. 2906) mit überschüssiger verdünnter Kalilauge auf 60—70° (Ruggli, Peyer, *Helv.* **9**, 944). — Gelbe Nadeln oder Blättchen mit 5 H_2O (aus Wasser). Verliert bei 110—120° 3 Mol Wasser. Wird am Licht oberflächlich olivbraun. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Entfärbt Permanganat in Sodalösung oder in Magnesiumsulfat-Lösung fast momentan. Liefert beim Erhitzen auf 195° oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° und Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur das Sulton der 4.4′-Dinitro-α-oxy-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (Syst. Nr. 2906). Wird durch Zinn(II)-chlorid in siedender verdünnter Salzsäure zu 4.4′-Diamino-tolan-disulfonsäure-(2.2′) reduziert (R., P., *Helv.* **9**, 949). — $K_2C_{14}H_6O_{10}N_2S_2$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 85 Tln. Wasser von 17° (R., P., *Helv.* **9**, 944). Färbt sich am Licht grünstichig.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_{10}N_2S_2 = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C \vdots C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4′-Dinitro-tolan-disulfonsäure-(2.2′) mit Dimethylsulfat auf 150—160° (Ruggli, Peyer, *Helv.* **9**, 946). — Gelbe Nadeln (aus Acetylentetrachlorid). F: 234—235°. — Gibt beim Erhitzen mit Brom in Nitrobenzol auf 140—150° ein bei 242—253° schmelzendes Dibromid (R., P.). Zur Bromierung vgl. ferner R., Welge, *Helv.* **15** [1932], 578, 584.

Diphenylester $C_{26}H_{16}O_{10}N_2S_2 = C_6H_5\cdot O_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C \vdots C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4′-Dinitro-tolan-disulfonsäure-(2.2′)-dichlorid und Phenol in Pyridin + 50%iger Kalilauge bei 60° (Ruggli, Peyer, *Helv.* **9**, 947). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 185—186°.

I. $O_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C \vdots C\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NO_2$ (HO_3S, SO_3H) II. (SO_3H, HO_3S) III. (HO_3S, SO_3H)

Dichlorid $C_{14}H_6O_8N_2Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C \vdots C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes der 4.4′-Dinitro-tolan-disulfonsäure-(2.2′) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (Ruggli, Peyer, *Helv.* **9**, 947). — Gelbe Krystalle.

2. ***Anthracen - disulfonsäure - (1.5)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2$, Formel II (H 224). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Natriumsulfit: Moir, *Soc.* **1927**, 1811. — Reagiert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei Zimmertemperatur nicht; bei höherer Temperatur entsteht Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Barnett, Matthews, *Soc.* **125**, 1083).

3. ***Anthracen-disulfonsäure-(1.8)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2$, Formel III (H 224; E I 51). Reagiert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei Zimmertemperatur nicht, bei höherer Temperatur entsteht Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Barnett, Matthews, *Soc.* **125**, 1083). — Anwendung als Gerbstoff: Hassler, D.R.P. 306341; *C.* **1921** II, 679; *Frdl.* **13**, 713.

4. ***Derivate einer Anthracendisulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

9.10 - Dichlor - anthracen - disulfonsäure - (x) $C_{14}H_8O_6Cl_2S_2 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$ (H 225; E I 51). Photodynamische Wirkung auf Protozoen, Bakterien und Enzyme: E. Keeser in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 627; Metzner, *Bio. Z.* **148**, 504.

7. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_{20}H_{14}O_6S_2$.

Dinaphthyl-(1.1′)-disulfonsäure-(2.2′) $C_{20}H_{14}O_6S_2$, Formel IV auf S. 128. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 1-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Kupferpulver in Gegenwart von etwas Kupfersulfat in Wasser (Barber, Smiles, *Soc.* **1928**, 1148). — $K_2C_{20}H_{12}O_6S_2$. Blättchen (aus Wasser).

Dichlorid $C_{20}H_{12}O_4Cl_2S_2 = C_{20}H_{12}(SO_2Cl)_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 202—203° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1148). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 2-Mercapto-naphthalin.

IV. (Formel mit HO_3S, SO_3H) V. (Formel mit CH_2, $(SO_3H)_2$) VI. (Formel mit HO_3S, SO_3H)

2. Disulfonsäuren $C_{21}H_{16}O_6S_2$.

Di-α-naphthyl-methan-disulfonsäure-(x) $C_{21}H_{16}O_6S_2$, Formel V. *B.* Aus Di-α-naphthyl-methan und etwas überschüssiger Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 10° (BASF, D.R.P. 304024; *Frdl.* **13**, 619). — Krystalle. — Anwendung als Reinigungsmittel: BASF.

8. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{20}H_{12}O_6S_2$.

1. ***Perylen-disulfonsäure-(3.9)*** $C_{20}H_{12}O_6S_2$, Formel VI. *B.* Neben Perylen-disulfonsäure-(3.10) durch Einw. von 100%iger Schwefelsäure auf Perylen in Eisessig bei 75—80°; Trennung der Isomeren durch fraktionierte Fällung mit Natriumchlorid (MARSCHALK, *Bl.* [4] **41**, 76, 78; vgl. a. KALLE & Co., D.R.P. 432178; *Frdl.* **15**, 787). — Liefert bei der Einw. von Brom in konz. Schwefelsäure + Eisessig 3.9-Dibrom-perylen. Gibt bei der Kalischmelze bei 180° eine Oxy-perylensulfonsäure (?), die sich in verd. Alkalien mit orangeroter Farbe löst; bei 250° entstehen Produkte, deren orangefarbige, grün fluorescierende wäßrige Lösungen an der Luft braune Niederschläge abscheiden (M.). — Färberisches Verhalten: M. — Natriumsalz. Grünlichgelbes mikrokrystallines Pulver. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz.

2. ***Perylen-disulfonsäure-(3.10)*** $C_{20}H_{12}O_6S_2$, Formel VII. *B.* s. bei Perylen-disulfonsäure-(3.9). — Gibt bei der Einw. von Brom in konz. Schwefelsäure + Eisessig 3.10-Dibrom-perylen. Verhält sich bei der Kalischmelze wie Perylen-disulfonsäure-(3.9). — Färberisches Verhalten: MARSCHALK, *Bl.* [4] **41**, 76. — Natriumsalz. Grünlichgelbes mikrokrystallines Pulver. Löst sich in Wasser mit grünlichgelber Farbe und stark grünblauer Fluorescenz.

9. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-38}O_6S_2$.

1.9; 5.10-Di-o-phenylen-anthracen-disulfonsäure-(x), Rubicen-disulfonsäure-(x) $C_{26}H_{14}O_6S_2 = C_{26}H_{12}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Rubicen (E II 5, 706) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 80° (DZIEWOŃSKI, SUSZKO, *C.* **1928** I, 529). — Färbt Wolle aus saurem Bade rot.

C. Trisulfonsäuren.

1. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9S_3$.

1. Trisulfonsäuren $C_6H_6O_9S_3$.

Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) $C_6H_6O_9S_3$, Formel VIII (H 227; E I 52). *B.* Beim Kochen von 2-Diazo-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (Syst. Nr. 2202) mit Alkohol (OLIVIER, *R.* **39**, 198). Entsteht gelegentlich neben Benzol-disulfonsäure-(1.3) und Benzol-disulfonsäure-(1.4) beim Einleiten von Benzoldampf in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) bei 235—245° in Gegenwart von Quecksilber (FICHTER, STOCKER, *Helv.* **7**, 1077 Anm.).

VII. (Formel mit HO_3S, SO_3H) VIII. (Formel mit SO_3H, HO_3S, SO_3H) IX. (Formel mit SO_3H, Cl, HO_3S, SO_3H)

Trichlorid $C_6H_3O_6Cl_3S_3 = C_6H_3(SO_2Cl)_3$ (H 227; E I 52). F: 190—191° (OLIVIER, *R.* **39**, 199). — Gibt bei der Kondensation mit 2-Amino-anthrachinon einen Baumwolle gelb färbenden Küpenfarbstoff (RIESS, FEIKS, *M.* **52**, 376).

2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) $C_6H_5O_9ClS_3$, Formel IX. *B.* Aus Anilin-trisulfonsäure-(2.4.6) durch Diazotieren mit Kaliumnitrit und Salzsäure unter nachfolgendem Einleiten von Stickoxyden und Behandeln der Diazolösung mit Kupfer nach GATTERMANN (OLIVIER, *R.* **39**, 197). — Abspaltung von Chlor beim Kochen mit alkoholischer und mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge: DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1130. — $K_3C_6H_2O_9ClS_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D., W., *Soc.* **1928**, 1125).

Trichlorid $C_6H_2O_6Cl_4S_3 = C_6H_2Cl(SO_2Cl)_3$ (E I 52). *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und Phosphorpentachlorid bei 150° (OLIVIER, *R.* **39**, 197). Durch Erhitzen von Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) (LUSTIG, KATSCHER, *M.* 48, 92; vgl. O., *R.* **39**, 198) oder Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330; DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 120—140°. — Krystalle (aus Chloroform). F: 171—171,5° (O.), 170° (D., W.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther (O.; L., K.; R., B., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200—210° 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol (O.). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Anilin Diphenylamin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trianilid (Syst. Nr. 1924) (D., W.).

2. Trisulfonsäuren $C_7H_8O_9S_3$.

3-Chlor-toluol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid $C_7H_4O_6Cl_4S_3$, Formel X. *B.* Durch Erhitzen von m-Kresol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 130—140° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 332). — Krystalle (aus Ligroin). F: 161°.

2. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9S_3$.

Trisulfonsäuren $C_{10}H_8O_9S_3$.

1. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$.

Trichlorid $C_{10}H_5O_6Cl_3S_3$, Formel XI (H 228). *B.* Aus Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-difluorid und Chlorsulfonsäure bei ca. 100° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 50). — Krystalle (aus Benzin). F: 142—143°.

X. CH_3; ClO_2S, SO_2Cl, Cl, SO_2Cl XI. SO_2Cl, SO_2Cl, ClO_2S XII. X, SO_3H, HO_3S, SO_3H

2. ***Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3$, Formel XII (X = H) (H 229). *B.* Entsteht neben größeren Mengen Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.5.7) und Naphthalin-disulfonsäuren beim Eintragen von Naphthalin in rauchende Schwefelsäure unterhalb 35°, 15-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei 20° und 1-stdg. Erwärmen auf 160°; Trennung der Produkte über die Chloride (FIERZ, SCHMID, *Helv.* 4, 384; vgl. H. 229). — $Na_3C_{10}H_5O_9S_3$ + 5 H_2O. Flockende Wirkung auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: TAYLOR, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* 45, 326; *C.* **1926** I, 3387.

8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{10}H_7O_{11}NS_3$, Formel XII (X = NO_2) (H 229). Zur Bildung aus Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) vgl. FIERZ, SCHMID, *Helv.* **4**, 386. — Blaßgelbe Nadeln mit 8 H_2O (aus Wasser durch Einleiten von Chlorwasserstoff) (F., WEISSENBACH, *Helv.* **3**, 309). Gibt das Krystallwasser im Exsikkator über Schwefelsäure zum Teil ab (F., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante: F., W. — Wird auch bei der Elektrolyse in saurer oder neutraler Lösung zu Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) reduziert (F., W., *Helv.* **3**, 308; vgl. H 229). Wird beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure nicht verändert (F., SCHM.). — Natriumsalz $Na_3C_{10}H_4O_{11}NS_3$ + 6 H_2O. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Ist an der Luft beständig (F., SCHM.). — Bariumsalz $Ba_3(C_{10}H_4O_{11}NS_3)_2$ + 8 H_2O. Gelbe Nadeln. Gibt das Krystallwasser leicht ab (F., SCHM.). — Bleisalz $Pb_3(C_{10}H_4O_{11}NS_3)_2$ + 8 H_2O. Orangegelbe Nadeln. Verwittert an der Luft. Mäßig löslich in Wasser (F., SCHM.).

3. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-54}O_9S_3$.

symm. Dekacyclen-trisulfonsäure $C_{36}H_{18}O_9S_3$, Formel XIII auf S. 130. *B.* Beim Aufbewahren von Dekacyclen mit 5 Tln. Schwefelsäuremonohydrat (DZIEWOŃSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 170; *C.* **1926** I, 656). — Gelbbraune, amorphe Masse (aus verd. Salzsäure). Löst sich kolloidal in Wasser. Di e alkoh. Lösung zeigt eine intensive, grüne Fluorescenz. —

Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht Dekacyclen. Das Natriumsalz liefert bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid bei niedriger Temperatur ein durch kaltes Wasser hydrolysierbares Chlorid, im Rohr bei 150° Trichlordekacyclen und Tetrachlordekacyclen. Die Alkalischmelze in Gegenwart von wenig Wasser bei 140—210°

XIII. [Strukturformel mit SO_3H, HO_3S, SO_3H] XIV. [Strukturformel mit HO_3S, SO_3H, SO_3H, HO_3S]

führt zu Oxy-dekacyclen-disulfonsäure und Dioxy-dekacyclen-sulfonsäure; bei 260—280° erhält man nach Eintragen der Schmelze in Wasser, Ansäuern und Behandeln des olivgrünen Reaktionsprodukts mit Luftsauerstoff in heißer Natriumsulfid-Lösung „Trinaphthochinolbenzol" (E II 8, 600) (Dz., P., *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 167, 174, 176). — Färbt Wolle und Seide goldgelb. — Natriumsalz $Na_3C_{36}H_{15}O_9S_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser in kolloidaler Form. — Calciumsalz $Ca_3(C_{36}H_{15}O_9S_3)_2$. Bräunlichgelbes Pulver. — Bariumsalz $Ba_3(C_{36}H_{15}O_9S_3)_2$. Gelbbraune, amorphe Masse.

D. Tetrasulfonsäuren.

Naphthalin - tetrasulfonsäure - (1.3.5.7) $C_{10}H_8O_{12}S_4$, Formel XIV (H 230). *B.* s. bei Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 129). — $Ba_2C_{10}H_4O_{12}S_4 + 8H_2O$. Mikroskopische Krystalle (aus Wasser von 35°). Geht beim Krystallisieren aus Wasser unterhalb 30° in das Salz mit 14 H_2O über (Fierz, Schmid, *Helv.* **4**, 382, 385). — $Ba_2C_{10}H_4O_{12}S_4 + 14H_2O$. Prismen (aus Wasser von 15—20°). Verwandelt sich beim Krystallisieren aus Wasser oberhalb 30° in das Oktahydrat.

Tetrachlorid $C_{10}H_4O_8Cl_4S_4 = C_{10}H_4(SO_2Cl)_4$ (H 230 bei der Säure). F: 261—262° (Fierz, Schmid, *Helv.* **4**, 382). [Beger]

E. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

2 - Oxy - 1.7.7 - trimethyl - bicyclo-[1.2.2]-heptan-sulfonsäure-(1¹), Camphanol-(2)-sulfonsäure-(1¹), 2-Oxy-camphan-sulfonsäure-(10) $C_{10}H_{18}O_4S$, Formel I. Zur Konfiguration vgl. a. Asahina, Ishidate, *B.* **68** [1935], 556. — *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Reduktion von [d-Campher]-β-sulfonsäure mit der 2-fachen Gewichtsmenge Natrium in Alkohol (Lipp, Holl, *B.* **62**, 502; vgl. a. A., Sano, Mayekawa, *B.* **71** [1938], 315). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (L., H.). — Liefert beim Erwärmen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und rauchender Salzsäure

I. $H_2C—C(CH_2·SO_3H)—CH·OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH———CH_2$ II. $H_2C—CH—C(CH_3)—CH_2$ / CH_2 / $H_2C—CH—C(CH_3)—O$ $>SO_2$

im Rohr auf 70° das Sulton der Formel II (Syst. Nr. 2670) (L., H., *B.* **62**, 504; A., S., M.); bei höheren Temperaturen entstehen Schwefelsäure und ein ungesättigtes Produkt (L., H., *B.* **62**, 504 Anm.). — Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_{17}O_4S$. Krystalle (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 232° (L., H.). Sehr leicht löslich in Wasser. Verhalten beim Erhitzen im Rohr auf 200°: L., H. — Natriumsalz. Blättchen (aus verd. Natronlauge) (L., H.; vgl. A., S., M.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{10}H_{18}O_4S$. F: 152—153° (Zers.) (L., H.).

Eine von LIPP, HOLL (*B.* **62**, 502) als stereoisomere 2-Oxy-camphan-sulfonsäure-(10) aufgefaßte Verbindung $C_{10}H_{18}O_4S$, der nach ASAHINA, SANO, MAYEKAWA (*B.* **71** [1938], 312, 315) jedoch wahrscheinlich die Zusammensetzung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_3S$ zukommt, entsteht beim Kochen des Sultons der Formel II (Syst. Nr. 2670) mit 10%iger Natronlauge oder mit Bariumhydroxyd (LIPP, HOLL, *B.* **62**, 502). — Ammoniumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 186° (L., H.). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser oder aus verd. Natronlauge) (L., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Essigester (L., H.).

b) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

2-Oxy-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-sulfonsäure-(3), Enolform der [d-Campher]-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel III, ist desmotrop mit [d-Campher]-sulfonsäure-(3) (S. 179).

1¹-Brom-2-acetoxy-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-sulfonsäure-(3)-amid, O-Acetyl-β-brom-[d-campher]-α-sulfonamid $C_{12}H_{18}O_4NBrS$. Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 1¹-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-amid (S. 180) mit Acetanhydrid auf dem

III. $H_2C—C(CH_3)—C·OH$ | $C(CH_3)_2$ || $H_2C—CH——C·SO_3H$

IV. $H_2C—C(CH_2Br)—C·O·CO·CH_3$ | $C(CH_3)_2$ || $H_2C—CH——C·SO_2·NH_2$

Wasserbad (BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 276). — Rhombische Krystalle (aus Aceton). Krystallographische Untersuchung: B., L., *Soc.* **127**, 274, 276. F: 217° (Zers.). D: 1,562. $[\alpha]_{578,0}$: —37,5°; $[\alpha]_{546,1}$: —42° (Alkohol; c = 0,6). Ziemlich schwer löslich in heißem Aceton und heißem Acetanhydrid, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte. — Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessig 3.1¹-Dibrom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-amid (S. 180).

c) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Sulfonsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5·OH$.

Phenolmonosulfonsäuren.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2), Phenol-sulfonsäure-(2), o-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S$ = $HO·C_6H_4·SO_3H$ (H 234; E I 53). *B.* Die beste Ausbeute erhält man bei der Einw. von 1,5 Tln. ca. 90%iger Schwefelsäure auf 1 Tl. Phenol bei ca. 40° (OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. eng. Chem.* **16**, 68; *C.* **1924** II, 142). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser in Gegenwart von Aluminiumoxyd unter 130 Atm. Druck auf 410° erhält man 45% Phenol (IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit bei Zimmertemperatur und Versetzen mit ca. 25%iger Schwefelsäure bei 0° 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. Nr. 2202) (RODIONOW, MATWEEW, *B.* **57**, 1714; R., M., „Aniltrust", D.R.P. 430885; *C.* **1926** II, 1193; *Frdl.* **15**, 213). o-Phenolsulfonsäure gibt bei langerer Einw. von Toluoldampf bei 150—160° 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon, Di-p-tolyl-sulfon und alkalilösliche Harze (MEYER, *A.* **433**, 349). — Pharmakologisches Verhalten: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 618. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* **106**, 167.

4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_4ClS$, Formel I auf S. 132 (R = H) (H 236). Die H 236 unter dieser Formel beschriebene „α-Chlorphenolsulfonsäure" von PETERSEN, BAEHR-PREDARI (*A.* **157** [1871], 236) hatte möglicherweise nicht diese Konstitution (DE CRAUW, *R.* **50** [1931], 778; vgl. dagegen GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2745). — *B.* Bei längerem Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° (vgl. H 236) (DE CRAUW, *R.* **50** [1931], 778). — Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei ca. 150°. Gibt mit Eisenchlorid eine starke violette Färbung.

4-Chlor-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4ClS$, Formel I auf S. 132 (R = CH_3). *B.* Aus 4-Chlor-phenol durch Behandlung mit warmer rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und folgende Methylierung (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2745). Aus 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (G., S.). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_4ClS + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei.

Chlorid $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 4-Chlor-anisol in der Kälte (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2745). Aus 4-Chlor-anisol-sulfonsäure-(2) (G., S.). — F: 104°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfit-Lösung 4-Chlor-anisol-sulfinsäure-(2), mit Zinn und Salzsäure 5-Chlor-2-methoxy-thiophenol.

Amid $C_7H_8O_3NClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 154° (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2746).

4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6NS$, Formel II (H 237; E I 53). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natronlauge (KING, *Soc.* **119**, 2112; ELGERSMA, *R.* **48**, 762). Zur Bildung aus 4-Nitro-phenol und rauchender Schwefelsäure (H 237) vgl. KING, *Soc.* **119**, 1416. Entsteht auch beim Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von Jod auf 100—105° (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1406, 1407).

I.	II.	III.	IV.	V.
O·R; ·SO_3H; Cl	OH; ·SO_3H; NO_2	OH; O_2N·; ·SO_3H; X	OH; O_2N·; ·SO_3H; NO_2	OH; O_2N·; ·SO_3H; X·; ·NO_2; NO_2

6-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6NS$, Formel III (X = H) (H 237). *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferpulver (KING, *Soc.* **119**, 1417). — Blaßgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_4O_6NS$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine weinrote Färbung. — Bleisalz. Orangegelbe Prismen und Tafeln.

4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_6NClS$, Formel III (X = Cl) (H 238). *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Kochen von 2.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Kalilauge, neben dem Kaliumsalz der 2.5-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (GEBAUER-FÜLNEGG, NEUMANN, *M.* **50**, 235). — $KC_6H_3O_6NClS$ (H 238). Nadeln (aus verd. Alkohol). — $K_2C_6H_2O_6NClS + H_2O$ (vgl. H 238). Orangefarbene Blättchen.

4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_8N_2S$, Formel IV (H 238; E I 53). *B.* Neben Pikrinsäure bei 2-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) mit einem Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser auf 100° (KING, *Soc.* **119**, 2118; vgl. OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. eng. Chem.* **16**, 70; *C.* **1924** II, 142). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Wasser 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 133; KING, *Soc.* **119**, 2116, 2118; DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310; O., G., *Ind. eng. Chem.* **16**, 71). Verwendung dieser Reaktion zur annähernden titrimetrischen Bestimmung: M., C. Überführung in Pikrinsäure: M., C., LORIETTE, *Bl.* [4] **27**, 140, 141; K., *Soc.* **119**, 118. — Bariumsalz $BaC_6H_2O_8N_2S + 2,5\,H_2O$ (vgl. H 238). Orangefarbene Prismen (aus Wasser) (O., G., *Ind. eng. Chem.* **16**, 71).

5-Chlor-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (?) $C_6H_2O_{10}N_3ClS$, Formel V (X = Cl). Zur Konstitution vgl. HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918; **1930**, 1419. — *B.* Man erhitzt 3-Chlor-phenol mit konz. Schwefelsäure auf 120°, isoliert das Reaktionsprodukt durch Eintragen in Wasser und behandelt es mit Salpetersäure (D: 1,5), zuletzt in der Siedehitze (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 1603). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3-Chlor-2.4.5-trinitro-phenol (?) (E II **6**, 283) (H., M.). — Kaliumsalz $K_2C_6O_{10}N_3ClS$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser), gelbe Nadeln (aus Alkohol). Mäßig löslich in Alkohol (H., M.).

5-Brom-3.4.6-trinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (?) $C_6H_2O_{10}N_3BrS$, Formel V (X = Br). Zur Konstitution vgl. HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2918; **1930**, 1419. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 161). — Kaliumsalz $K_2C_6O_{10}N_3BrS$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Explodiert beim Erhitzen (H., M.).

1-Methylmercapto-benzol-sulfonsäure-(2), Thioanisol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_3S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Thioanisol-sulfonsäure-(4) beim Behandeln von Thioanisol mit Chlorsulfonsäure in der Kälte (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 940, 941; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 556; *C.* **1927** I, 1822). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) im Rohr auf 175° 1.2-Dinitro-benzol. — Bariumsalz $Ba(C_7H_7O_3S_2)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1-Äthylsulfon-benzol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Neben Benzol-disulfonsäure-(1.2) beim Diazotieren von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Behandeln mit Kaliumäthylxanthogenat-Lösung bei 60—70° und Oxydieren mit Permanganat-Lösung (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1824). — Wurde als Amid (S. 133) isoliert.

1-Methylmercapto-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, Thioanisol-sulfonsäure-(2)-amid $C_7H_9O_2NS_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Thioanisol-sulfonsäure-(2) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 942; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 557; *C.* **1927** I, 1821). — F: 211°.

1-Äthylsulfon-benzol-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{11}O_4NS_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure über das nicht näher beschriebene Chlorid (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1824). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 190°.

Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[4-brom-2-sulfo-phenylester], Äthylxanthogensäure-[4-brom-2-sulfo-phenylester] $C_9H_9O_4BrS_3$, Formel VI (H 238). Zur Bildung aus diazotierter 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) und xanthogensaurem Kalium vgl. GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 324; *C.* **1926** I, 2699. — Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge unter Durchleiten von Luft 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2').

4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_8O_6Br_2S_4$, Formel VII. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 324; *C.* **1926** I, 2699).

VI: $S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$, $\cdot SO_3H$, Br — VII: $[S—, \cdot SO_3H, Br]_2$ — VIII: $CH_3 \cdot O$, $\cdot SO_2 \cdot S \cdot$, $O \cdot CH_3$, Cl, Cl — IX: $Se \cdot CN$, $\cdot SO_3H$, $O_2N \cdot$

VI. VII. VIII. IX.

4.4'-Dibrom-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2S_4 = ClO_2S \cdot C_6H_3Br \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 325; *C.* **1926** I, 2699). — Krystalle (aus Benzol). — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure 4-Brom-dithiobrenzcatechin (E II **6**, 800).

4-Chlor-anisol-thiosulfonsäure-(2)-S-[5-chlor-2-methoxy-phenylester], „4-Chlor-anisol-2-disulfoxyd" $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2$, Formel VIII. Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* Bei der Einw. von verd. Jodwasserstoffsäure auf 4-Chlor-anisol-sulfinsäure-(2) (GAUNTLETT, SMILES, *Soc.* **127**, 2746). — F: 124—125°.

5-Nitro-1-cyanseleno-benzol-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_5N_2SSe$, Formel IX. *B.* Bei langsamem Eintragen von 4-Nitro-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (H **16**, 559) in eine Lösung von Kaliumselenocyanat in wenig Wasser bei 0° (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 488931; *C.* **1930** I, 3330; *Frdl.* **16**, 2551). — Natriumsalz. Gelbliches Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3), Phenol-sulfonsäure-(3), m-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 239; E I 54). Pharmakologisches Verhalten: E. KEESER, in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 618.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), m-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 239; E I 54). *B.* Durch Oxydation von 3-Methoxy-thiophenol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder besser mit Kaliumpermanganat (RÂY, *Soc.* **119**, 1965).

1-Phenylsulfon-benzol-sulfonsäure-(3), Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 240). *B.* Neben Diphenylsulfon-disulfonsäure-(3.3') bei längerer Einw. von rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) auf Diphenylsulfon (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 242 Anm. 2).

Diphenylsulfon-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_8S_3 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 240). *B.* Neben Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3) bei längerer Einw. von rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) auf Diphenylsulfon (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 242 Anm. 2).

1-Methylsulfon-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid, Methyl-[3-chlorsulfonyl-phenyl]-sulfon $C_7H_7O_4ClS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Methylphenylsulfon bei 110—120° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 94°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Mercapto-1-methylsulfonbenzol (E II **6**, 830). Bei der Reduktion mit Natriumsulfit-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoff in Gegenwart von Mineralsäure bei 90° erhält man 1-Methylsulfon-benzol-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-methylsulfonyl-phenylester] (S. 134).

1-Methylsulfon-benzol-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-methylsulfonyl-phenylester], 3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}O_6S_4 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. F: 200° (TWIST, SMILES, *Soc.* **127**, 1251). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Alkali 3.3'-Bis-methylsulfon-diphenyldisulfid (E II **6**, 830) und nicht näher beschriebene 1-Methylsulfon-benzol-sulfinsäure-(3).

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4), Phenol-sulfonsäure-(4), p-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 241; E I 55). *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit Anhydropyridinschwefelsäure (Syst. Nr. 3051) auf ca. 170° (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1982). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat auf Phenol oder Anisol bei 95—120° (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 900; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 182, 183). Aus 4-Äthoxy-benzonitril beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure (KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2645). Phenol-sulfonsäure-(4) wurde gelegentlich in geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation einer wäßr. Lösung von Benzolsulfonsäure an Platin- oder Bleidioxyd-Anoden erhalten (FICHTER, STOCKER, *Helv.* **7**, 1065).

Löslichkeit in Bariumnitrat-Lösung bei 20°: YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* **2**. 116; *C.* **1926** I, 569. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 202. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: M., C. Einfluß des Natriumsalzes auf die Zersetzung von Glucose durch Alkalien: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 687; *C.* **1921** I, 131. — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation Benzochinon-(1.4), Fumarsäure und 1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (FICHTER, STOCKER, *Helv.* **7**, 1067). Wird durch Wasserdampf bei 123—126° in Phenol und Schwefelsäure gespalten (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1046; *Fr.* **75**, 290). Spaltung von Salzen durch Wasser in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei verschiedenen Drucken und Temperaturen: IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738. Zur Einw. von Chlor (H 241) vgl. a. TANAKA, KUTANI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 541, S. 37; *C.* **1927** II, 51; *Chem. Abstr.* **21** [1927], 2255. Mit Brom in Wasser entsteht 2.4.6-Tribrom-phenol (vgl. H 241) (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 307). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634; vgl. FR., *Am. Soc.* **48**, 665. Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit überschüssiger Fluorsulfonsäure Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 57). Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure sinkt mit steigendem Wassergehalt die Ausbeute an Pikrinsäure, während die Bildung von Oxalsäure zunimmt (KING, *Soc.* **119**, 2106, 2119; vgl. a. OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. eng. Chem.* **16**, 69, 70; *C.* **1924** II, 142). Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. Nr. 2202) (RODIONOW, MATWEEW, *B.* **57**, 1715; R., M., „Aniltrust", D.R.P. 430885; *C.* **1926** II, 1193; *Frdl.* **15**, 213). Gibt bei Einw. von Toluoldampf bei 150° bis 160° 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon, Di-p-tolyl-sulfon und alkalilösliche Harze; reagiert analog mit Benzol und Xylol (MEYER, *A.* **433**, 348). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig oder in Alkohol + Benzol 7-Dimethylamino-phenoxazin-sulfonsäure-(3) (Syst. Nr. 4390) (TURSKI, Mitarb., *Roczniki Chem.* **6**, 752; *C.* **1927** I, 3007). — Pharmakologische und bactericide Wirkung: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 618; vgl. a. CHURCHMAN, *J. exp. Medicine* **37**, 5; *C.* **1923** I, 692. — Nachweis durch Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und spektroskopische Untersuchung des entstandenen Farbstoffes in Alkohol und Aceton: WALES, PALKIN, *Am. Soc.* **48**, 812. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von p-Phenolsulfonsäure allein und in Gegenwart anderer Säuren: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 295, 302.

Hydroxylaminsalz $HO \cdot NH_2 + C_6H_6O_4S$. *B.* Beim Schmelzen von Phenol mit Sulfoperamidsäure $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$ auf dem Wasserbad (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 144). Krystalle (aus Alkohol + Benzol). — Natriumsalz $NaC_6H_5O_4S + 2H_2O$ (H 242). Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 479; *Ph. Ch.* **102**, 331. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LEY, *Ph. Ch.* **106**, 167. — Zinksalze: $Zn(C_6H_5O_4S)_2 + 7H_2O$ (H 242). Löslich in 2 Tln. Wasser und in 3 Tln. Alkohol. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 472. — $Zn(C_6H_5O_4S)_2 + 8H_2O$ (H 242). Monoklin (REIS, Z., *Ph. Ch.* **102**, 331). Härte: REIS, Z. — Aluminiumsalz $Al(C_6H_5O_4S)_3 + 9H_2O$ (E I 55). Tafeln (aus Wasser) (FRANK, *Wiss. Ind.* **2** [1923], 34). — Eisensalze: $Fe(C_6H_5O_4S)_3 + 7H_2O$. Hellgelbe Blättchen (FR.). — $Fe(C_6H_5O_4S)_3 + 9H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (FR.).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), p-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 242; E I 55). *B.* Bei der Oxydation von 4-Mercapto-anisol (E II **6**, 852) mit Chromschwefelsäure oder besser mit Kaliumpermanganat (RÂY, *Soc.* **119**, 1965). Zur Bildung aus Anisol durch Behandlung mit Schwefelsäure (H 242) vgl. MEYER, *A.* **433**, 334. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat bei 95—120° auf Anisol oder, in geringerer Menge, auf

Phenol (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 900; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 183). — Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von 1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) erhält man 4-Brom-anisol (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1984). — Ammoniumsalz (E I 55). Prismen (aus Wasser). F: 285° (QUILICO, *R. A. L.* [6] **6**, 516). — Bariumsalz $Ba(C_7H_7O_4S)_2$. Krystallisiert wasserfrei (FR., *A. ch.* [10] **14**, 188).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), p-Phenetolsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 242). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 4—5-stdg. Kochen von Phenetol mit Sulfamidsäure (QUILICO, *R. A. L.* [6] **6**, 516). — Bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung (vgl. H 242) entsteht 2.4.6-Tribrom-phenetol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 309). — Wirkung auf Pneumokokken und Gonokokken: HIRSCHFELDER, PANKOW, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **19**, 66; *Ber. Physiol.* **12**, 426; *C.* **1922** III, 288. — Ammoniumsalz. Blättchen. F: ca. 250° (Zers.) (QU.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Kaliumsalz (vgl. H 242). Nadeln (aus Wasser) (QU.). — Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 4H_2O$ (H 242). Schuppen (aus Wasser) (QU.). Leicht löslich in heißem Wasser.

1-Allyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{10}O_4S = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf das Kaliumsalz der Phenol-sulfonsäure-(4) in alkoh. Kalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 423031; *C.* **1926** I, 1715; *Frdl.* **15**, 1608). — Merkurierung: Höchster Farbw.

1-Phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Diphenyläther-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 4—5-stdg. Erhitzen von Diphenyläther mit Sulfamidsäure auf 160—170° (QUILICO, *R. A. L.* [6] **6**, 517). — Nadeln. F: 80° (QU., *R. A. L.* [6] **6**, 515). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus Wasser). — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_{12}H_9O_4S)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

Phenol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_7H_8O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat auf Phenol oder Anisol bei 95—120° (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 900; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 183). — Nadeln (aus Benzol). F: 97° (FR., *A. ch.* [10] **14**, 185). Bei 1—2 mm Druck unzersetzt destillierbar (S., FR.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Chloroform (FR.). — Einw. von Brom in siedender Salzsäure: S., FR., *C. r.* **178**, 1284. Liefert bei der Einw. von Salpetersäure auf dem Wasserbad Pikrinsäure (FR., *A. ch.* [10] **14**, 189 Anm. 1). Wird beim Kochen mit Wasser verseift (S., FR., *C. r.* **178**, 1284). — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_7H_8O_4S$. F: 225° (Zers.) (S., FR., *C. r.* **178**, 946; FR., *A. ch.* [10] **14**, 194).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-methylester, p-Anisolsulfonsäure-methylester $C_8H_{10}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat auf Anisol oder Phenol bei 95—120° (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 900; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 183). — Krystalle (aus Äther) oder Tafeln (aus Benzol). F: ca. 30° (S., FR.; FR.). Kp_3: 160° (FR.). Löslich in Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (S., FR.). — Gibt bei der Einw. von Brom in siedendem Methanol 2-Brom-anisol-sulfonsäure-(4) und 2.4-Dibrom-anisol (S., FR., *C. r.* **178**, 1283; FR., *A. ch.* [10] **14**, 189). Reaktion mit Brom in siedender Salzsäure: S., FR., *C. r.* **178**, 1284. Liefert mit Salpetersäure auf dem Wasserbad erst 2.4-Dinitro-anisol, dann Pikrinsäure (FR., *A. ch.* [10] **14**, 189). Wird durch siedendes Wasser verseift (S., FR., *C. r.* **178**, 1284). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Benzol auf 60° Trimethylphenylammonium-[p-anisol-sulfonat] (Syst. Nr. 1601) (FR., *A. ch.* [10] **14**, 195; vgl. S., FR., *C. r.* **178**, 946). — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_8H_{10}O_4S$. F: 195° (Zers.) (S., FR., *C. r.* **178**, 946; FR., *A. ch.* [10] **14**, 195).

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_9H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phenol-sulfonsäure-(4)-methylester mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure oder Zinkchlorid auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 186). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 71°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

1-Benzoyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und verd. Natronlauge auf Phenol-sulfonsäure-(4)-methylester (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 187). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_6H_5O_3FS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2F$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure auf Phenol in Schwefelkohlenstoff oder auf das Natriumsalz der Phenol-sulfonsäure-(4) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 56). — Krystalle (aus Benzol). F: 77—78°. Verflüssigt sich beim Schütteln mit Wasser. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig und in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Das Ammoniumsalz geht rasch in wäßr. Lösung, langsam beim Aufbewahren in festem Zustand, in „Phenyl-p-sulfonylid" (S. 136) über (ST., *J. pr.* [2] **117**, 9, 57, 58). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid (ST., *J. pr.* [2] **117**, 60). Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei 16—18° Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-chlorid-(2), beim Erwärmen

mit Fluorsulfonsäure auf dem Wasserbad Phenol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid (ST., *J. pr.* [2] 117, 62, 64). Mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur entsteht Bis-[4-oxy-benzolsulfonyl]-imid (s. u.) (ST., *J. pr.* [2] 117, 58). Gibt beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid auf 60—65° 4-Oxy-diphenylsulfon; reagiert analog mit Phenol in Schwefelkohlenstoff (ST., *J. pr.* [2] 117, 60). Liefert mit Anilin auf dem Wasserbad das Anilinsalz des Phenol-sulfonsäure-(4)-anilids (Syst. Nr. 1665) (ST., *J. pr.* [2] 117, 59). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_4O_3FS$. Krystalle. Sintert bei 120—130° und schmilzt bei 200—203° (ST., *J. pr.* [2] 117, 57).

„Phenyl-p-sulfonylid" $C_{12}H_8O_6S_2$(?). Wird von STEINKOPF (*J. pr.* [2] 117, 9) als ein Analogon der o-Sulfonylide von ANSCHÜTZ (*B.* 45 [1912], 2379) betrachtet. Das Mol.-Gew. wurde nicht bestimmt. — *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorids bei mehrtägigem Stehenlassen der wäßr. Lösung; kleine Mengen entstehen auch bei langem Aufbewahren des festen Salzes (ST., *J. pr.* [2] 117, 57). — Krystalle (aus Essigester + Aceton). F: 276—277°.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid, p-Anisolsulfonsäure-fluorid $C_7H_7O_3FS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2F$. *B.* Aus Anisol und überschüssiger Fluorsulfonsäure, anfangs unter Kühlung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 74). — Angenehm riechendes Öl. F: 13°. Kp_{60}: 175°. — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 6—8° 2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid. Liefert mit flüssigem Ammoniak 1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid und geringe Mengen einer nicht näher beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 238°.

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid, p-Phenetolsulfonsäure-fluorid $C_8H_9O_3FS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2F$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 76). — F: 38°. Kp_{25}: 170—175°. — Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 6—8° ein Öl, das nach längerem Stehen Krystalle vom Schmelzpunkt 73° ausscheidet.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, p-Anisolsulfonsäure-chlorid $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 243; E I 56). *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der p-Anisolsulfonsäure mit Phosphorpentachlorid auf 100° (QUILICO, *R. A. L.* [6] 6, 516). — F: 41° (QU.). — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 250° Chlormethyl-pentachlorphenyl-äther (E II 6, 183) (POLLAK, RUDICH, *M.* 43, 215, 223).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, p-Phenetolsulfonsäure-chlorid $C_8H_9O_3ClS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 243). F: 36° (QUILICO, *R. A. L.* [6] 6, 517).

Diphenyläther-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{12}H_9O_3ClS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Diphenyläther-sulfonsäure-(4) und Phosphorpentachlorid (QUILICO, *R. A. L.* [6] 6, 517). — Öl (QU.); Nadeln (aus Petroläther) (SUTER, *Am. Soc.* 53 [1931], 1114). F: 45—46° (korr.) (S.). — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200° ein Gemisch aus Chlorbenzol und 1.4-Dichlor-benzol (QU.). Läßt sich nur schwer verseifen (QU.).

Phenol-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_7H_9O_3NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid und alkoh. Methylamin-Lösung bei 40° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 58). — Krystalle. F: 81—82°.

Phenol-sulfonsäure-(4)-dimethylamid $C_8H_{11}O_3NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid und alkoh. Dimethylaminlösung bei 50—60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 59). — Krystalle (aus Benzol). F: 95—96°. Löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Benzin.

Bis-[4-oxy-benzolsulfonyl]-imid, p-Phenolsulfonsäure-imid $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei 3-tägigem Aufbewahren von Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 58). — Nadeln (aus Wasser). F: 154—155°. Löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, Äther und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Benzin.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, p-Anisolsulfonsäure-amid $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 243; E I 56). *B.* Bei mehrtägigem Behandeln von 1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit flüssigem Ammoniak (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 74). Aus dem Chlorid und alkoh. Ammoniak (QUILICO, *R. A. L.* [6] 6, 516). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (ST.; QU.).

1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, p-Phenetolsulfonsäure-amid $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 243). *B.* Bei mehrtägigem Behandeln von 1-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 76).

Diphenyläther-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und alkoh. Ammoniak (QUILICO, *R. A. L.* [6] 6, 517). — Nadeln. F: 125° (QU., *R. A. L.* [6] 6, 515), 128—129° (korr.) (SUTER, *Am. Soc.* 53 [1931], 1115). Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol (QU.).

2.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4Cl_2S$, Formel I (H 244). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2004.

2-Brom-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Brom-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4BrS$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-methylester in siedendem Methanol (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **178**, 1283; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 189). — Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Bariumsalz $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2 + H_2O$. Blättchen.

I. (OH; Cl, Cl; SO_3H) II. ($O \cdot CH_3$; Br; SO_3H) III. (OH; I, I; SO_3H) IV. (OH; NO_2; SO_3H)

2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4), Sozojodolsäure $C_6H_4O_4I_2S$, Formel III (H 245; E I 56). Das Natriumsalz liefert mit überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 70—75° 2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 72). — Nachweis von Sozojodolsäure und ihren Salzen neben anderen Phenolderivaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **42** [1927], 257—259; neben anderen organischen Säuren: R., STR., *Ar.* **1927**, 288ff. — Natriumsalz, Sozojodolnatrium $NaC_6H_3O_4I_2S + 2H_2O$ (H 245; vgl. a. E I 56). Prismen; löslich in heißem Alkohol und Glycerin; löst sich bei 20° in 12 Tln. Wasser (Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 394). Prüfung auf Reinheit: Ergb. D.A.B. 6. — Kaliumsalz, Sozojodolkalium $KC_6H_3O_4I_2S$ (H 245). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 330). Prüfung auf Reinheit: Ergb. D.A.B. 6. — Zinksalz, Sozojodolzink $Zn(C_6H_3O_4I_2S)_2 + 6H_2O$ (H 245). Löst sich bei 20° in 25 Tln. Wasser und in 2 Tln. Alkohol (Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 588). Prüfung auf Reinheit: Ergb. D.A.B. 6. — Quecksilbersalz, Sozojodolquecksilber $HgC_6H_2O_4I_2S$ (E I 56). Leicht löslich in Natriumchlorid-Lösung, fast unlöslich in Wasser und Alkohol (Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 240, 313). Prüfung auf Reinheit: Ergb. D.A.B. 6. — Bleisalz $PbC_6H_2O_4I_2S$. Gelbe Nadeln. 100 cm^3 Wasser lösen 0,512 g; Zusatz von Akaziengummi erhöht die Löslichkeit in Wasser (DICKINSON, *Soc.* **1929**, 358). — Salz des 4-Amino-benzoesäure-äthylesters s. Syst. Nr. 1905.

2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_6H_3O_3I_2FS = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot SO_2F$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4) und überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 70° bis 75° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 72). — Nadeln (aus Benzin). F: 132°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und heißem Benzin, schwer löslich in Benzol. — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_2O_3I_2FS$. Krystalle (aus Wasser). F: 208—210° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 10, 72). Beständig gegen siedendes Wasser.

2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_6NS$, Formel IV (H 245; E I 57). *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-phenol mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Jod auf 120° (vgl. a. H 245) (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1406, 1407). Beim Behandeln einer 40%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Phenol-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 60° (vgl. H 245) (KING, *Soc.* **119**, 2108). Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Ammoniumsulfit-Lösung (FICHTER, BRANDLIN, HALLAUER, *Helv.* **3**, 418). — Zur *Darstellung* aus 2-Nitro-phenol und rauchender Schwefelsäure (H 246) vgl. SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2851. — Hellgelbe Nadeln mit $3H_2O$; F: 49° (K.). Löst sich in Wasser unter merklichem Wärmeverbrauch (K.). — Überführung in 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure (4) s. S. 138. Ausbeuten an Pikrinsäure und Oxalsäure beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure verschiedenen Wassergehalts auf 100°: K., *Soc.* **119**, 2110, 2119.

2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_6H_4O_5NFS = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2F$. *B.* Beim Behandeln von Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 60). Aus 2-Nitro-phenol und überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 40—47° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 61). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin). F: 66,5—67°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Essigester und in heißem Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei 45—50° 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid. — Ammoniumsalz. F: 188° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 74). — Silbersalz. Rot (ST., *J. pr.* [2] **117**, 75).

2-Nitro-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid, 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_7H_6O_5NFS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2F$. *B.* Bei der Behandlung von 1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 6—8° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 74). Aus dem Silbersalz des 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorids und Methyljodid (ST.). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 78,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Aceton, Benzol und Essigester, schwer in heißem Benzin.

2-Nitro-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-fluorid, 2-Nitro-phenetol-sulfonsäure-(4)-fluorid $C_8H_8O_5NFS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2F$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)-fluorids und Äthyljodid unter Kühlung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 76). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 73°.

2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_6H_4O_5NClS = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 2-Nitro-phenol in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure (34% SO_3) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 385049; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 386) oder auf das Kaliumsalz der 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) bei 25—30° (BAMBERGER, *Z. ang. Ch.* **38**, 8). — Krystalline Masse. F: ca. 45° (B.). Reduktion mit Natriumsulfid: B.

6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_6NBrS$, Formel V (H 247). Bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung auf das Natriumsalz der 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) bei 0° (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2851), das Dikaliumsalz der 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) (S., *B.* **55**, 2847, 2849) oder auf das Kaliumsalz der 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure (S., *B.* **55**, 2853). — Kaliumsalz $KC_6H_3O_6NBrS$ (H 247). Schwer löslich.

2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_8N_2S$, Formel VI (H 247; E I 57). *B.* Beim Behandeln von Phenol-sulfonsäure-(4) mit Salpetersäure (D: 1,5) in viel 96%iger Schwefelsäure, erst unter Kühlung, dann bei 60° (KING, *Soc.* **119**, 2112). Neben 2.4-Dinitro-phenol beim Behandeln von Phenol-sulfonsäure-(4) bzw. 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) mit Natriumnitrat und Schwefelsäure in wäßr. Lösung bei 102—105° (MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 135). — Krystalle mit 2 H_2O (K.). Schmilzt unscharf bei 111° (K.). Ist in feuchtem Zustand gelb (K.). — 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) oder ihre Alkalisalze geben beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Wasser 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (KING, *Soc.* **119**, 2115; M., C., *Bl.* [4] **27**, 135; SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2852). Mit überschüssigem Brom entstehen 6-Brom-2.4-dinitro-phenol und geringe Mengen 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol und Brompikrin (M., C., *Bl.* [4] **27**, 136). Überführung in Pikrinsäure (E I 57) durch Erhitzen mit 45%iger und 63%iger Salpetersäure: MARQUEYROL, CARRÉ, LORIETTE, *Bl.* [4] **27**, 140; durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser: K., *Soc.* **119**, 2114, 2118. — Gibt mit Kaliumcyanid in ammoniakalischer Lösung, langsamer mit Ammoniumsulfid, eine rote Färbung (K., *Soc.* **119**, 2113). — Natriumsalz $NaC_6H_3O_8N_2S + 3H_2O$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (K., *Soc.* **119**, 2113). — Bariumsalz $BaC_6H_2O_8N_2S + 2,5H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Das Krystallwasser läßt sich erst bei 150° völlig entfernen; das entwässerte Salz ist karminrot (K., *Soc.* **119**, 2213). Schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

V. (OH; Br; NO_2; SO_3H) VI. (OH; O_2N; NO_2; SO_3H) VII. (NO_2; HO_3S; S·S; NO_2; SO_3H) VIII. (OH; SO_3H; SO_3H)

1-Mercapto-benzol-sulfonsäure-(4), Thiophenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3S_2 = HS \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Behandlung von 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumsulfid oder Kaliumsulfid und Reduktion des erhaltenen Disulfids mit Aluminiumamalgam (SCHERING-KAHLBAUM A.G., E. P. 265777, 266824; *C.* **1927** II, 1081). — Natriumsalz. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (SCH.-K. A.G., E.P. 265777). — Kaliumsalz. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (SCH.-K. A.G., E.P. 266824). — $NaAu^IC_6H_4O_3S_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz und $K[AuBr_4]$ in Wasser bei Gegenwart von Schwefeldioxyd oder Natriumsulfit (SCH.-K. A.G., E.P. 265777; D.R.P. 506443, 514506; *Frdl.* **16**, 2563, 2564). — $KAu^IC_6H_4O_3S_2$. Gelbe Flocken. Leicht löslich in Wasser (SCH.-K. A.G., E.P. 266824).

1-Methylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4), Thioanisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_3S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (E I 57). *B.* Neben geringeren Mengen Thioanisol-sulfonsäure-(2) beim Behandeln von Thioanisol mit Chlorsulfonsäure in der Kälte (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 940, 941; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 556; *C.* **1927** I, 1822). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) im Rohr auf 175° entsteht 1.4-Dinitro-benzol. Überführung in 1-Methylsulfon-benzol-sulfonsäure-(4) s. im nächsten Artikel. — Bariumsalz $Ba(C_7H_7O_3S_2)_2$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

1-Methylsulfon-benzol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_5S_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von Thioanisol-sulfonsäure-(4) mit konz. Salpetersäure (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 942; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 557; *C.* **1927** I, 1821) oder mit Permanganat (VAN H.; POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 109). — Kaliumsalz $KC_7H_7O_5S_2$ (P., D., KR). — Bariumsalz $Ba(C_7H_7O_5S_2)_2$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (VAN H.).

1-Äthylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4), Thiophenetol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 247). *B.* Aus Thiophenetol bei der Einw. von 4 Tln. konz. Schwefelsäure oder, neben 1-Äthylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4), beim Erwärmen mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) auf dem Wasserbad (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 106). — Kaliumsalz $KC_8H_9O_3S_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

1-Äthylsulfon-benzol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation des Kaliumsalzes der Thiophenetol-sulfonsäure-(4) mit Permanganat (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 108). — Kaliumsalz $KC_8H_9O_5S_2$. Schuppen. In Alkohol ziemlich wenig löslich.

Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4′) $C_{12}H_{10}O_6S_4$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (H 248). Eine 1n-Lösung des Ammoniumsalzes liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode Benzol-disulfonsäure-(1.4), Formaldehyd, Kohlendioxyd und andere Produkte (FICHTER, BRÄNDLIN, HALLAUER, *Helv.* **8**, 411). — Bariumsalz $BaC_{12}H_8O_6S_4$ + aq. Wird bei 200° wasserfrei. Schwer löslich.

Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4′)-dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_4$ = $ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ (H 248). *B.* Durch langsames Eintragen von Phenyl-acetyl-sulfid (E II **6**, 292) in Chlorsulfonsäure unter Eiskühlung (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 59). — Körnchen (aus Eisessig). F: 131° (vgl. dagegen Hauptwerk).

1-Methylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, Thioanisol-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_9O_2NS_2$ = $CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Bariumsalz der Thioanisol-sulfonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 942; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 557; *C.* **1927** I, 1821). — F: 163°.

6.6′-Dinitro-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4′) $C_{12}H_8O_{10}N_2S_4$, Formel VII. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) beim Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel in Alkohol (CASSELLA & Co., D.R.P. 403273; *C.* **1925** I, 1021; *Frdl.* **14**, 753). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Natronlauge 2-Amino-thiophenol-sulfonsäure-(4).

1-Seleno-benzol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3SSe$ = $HSe \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Man kocht eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 1-Cyanseleno-benzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) mit Zinkstaub, filtriert, kocht mit Salzsäure und reduziert abermals mit Zinkstaub (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 488931; *C.* **1930** I, 3330; *Frdl.* **16**, 2551). — Auroselenobenzol-sulfonsäure-(4). Braunes Pulver. — Natriumsalz der Auroselenobenzol-sulfonsäure-(4). Gelbbraunes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

1-Cyanseleno-benzol-sulfonsäure-(4) $C_7H_5O_3NSSe$ = $NC \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (E I 57). Zur Bildung aus 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) vgl. SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 488931; *C.* **1930** I, 3330; *Frdl.* **16**, 2551. — Umwandlung in 1-Seleno-benzol-sulfonsäure-(4) s. dort. — Natriumsalz. Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Phenolpolysulfonsäuren und ihre Derivate.

1-Oxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), Phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_6O_7S_2$, Formel VIII (H 250; E I 58). Zur Bildung aus Phenol und rauchender Schwefelsäure (H 250; E I 58) vgl. DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125; KING, *Soc.* **119**, 2108. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser: MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 202. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: M., C. — Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634. Zur Nitrierung (H 250; E I 58) vgl. a. OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. eng. Chem.* **16**, 70; *C.* **1924** II, 142. Liefert beim Behandeln mit Toluoldampf bei 150° Di-p-tolylsulfon, mit m-Xyloldampf 2.4.2′.4′-Tetramethyl-diphenylsulfon (MEYER, *A.* **433**, 349). — Natriumsalz $Na_2C_6H_4O_7S_2$ (bei 120°). Krystalle (K., *Soc.* **119**, 2107). — Bariumsalz $BaC_6H_4O_7S_2$ (vgl. H 251) (K.).

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid $C_6H_4O_5F_2S_2$ = $HO \cdot C_6H_3(SO_2F)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Fluorsulfonsäure auf dem Wasserbad (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 62). — Krystalle (aus Benzin). F: 120—121°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Aceton, in heißem Ligroin und Benzin. — Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 55—60° 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid. Liefert beim Kochen mit Anilin auf dem Wasserbad geringe Mengen Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid (Syst. Nr. 1665). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_3O_5F_2S_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 184—185°. Zersetzt sich bei 188°.

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-chlorid-(2) $C_6H_4O_5ClFS_2$, Formel IX auf S. 140 (R = Cl). *B.* Aus Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid und Chlorsulfonsäure bei 16—18° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 64). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 75—76°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht löslich in heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in heißem Benzin. — Liefert mit Ammoniak in Äther Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-amid-(2), mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur Phenol-disulfonsäure-(2.4)-diamid (ST., *J. pr.* [2] **117**, 66).

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_6H_4O_5Cl_2S_2$ = $HO \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Phenol oder auf Phenylacetat (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **46**, 395; G.-F., v. MEISSNER, *M.* **50**, 59). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89° (P., G.-F., R.). Löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme (P., G.-F., R.). Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung (P., G.-F., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Äther 2.4-Dimercapto-phenol (P., R., *M.* **53/54**, 94). Wird durch Alkohol oder Wasser rasch verseift (P., G.-F., R.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120—130° 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (R., BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330).

1-Methoxy-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, Anisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (H 251). *B.* Durch tropfenweises Eintragen von Anisol in überschüssige Chlorsulfonsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 57). — Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzin, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Aceton. — Zersetzt sich leicht beim Erwärmen.

1-Äthoxy-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, Phenetol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_8H_8O_5Cl_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Phenetol unter Eiskühlung (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 58). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 104—107°.

1-Acetoxy-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_8H_6O_6Cl_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 59). — Nadeln (aus Benzin). F: 91°. — Liefert mit Anilin in siedendem Äther Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid.

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-amid-(2) $C_6H_6O_5NFS_2$, Formel IX (R = NH_2). *B.* Aus Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-chlorid-(2) und Ammoniak in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 65). — Prismen. F: 175—175,5°. Löslich in Äther, Aceton, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

IX. (OH; $SO_2 \cdot R$; SO_2F) X. (OH; O_2N; SO_3H; SO_3H) XI. (OH; SO_3H; HO_3S) XII. (OH; HO_3S; SO_3H; SO_3H)

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-diamid $C_6H_8O_5N_2S_2 = HO \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-chlorid-(2) und flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 66). — Krystalle (aus Wasser). F: 239—240°.

1-Methoxy-benzol-disulfonsäure-(2.4)-diamid, Anisol-disulfonsäure-(2.4)-diamid $C_7H_{10}O_5N_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$ (H 251). F: 239—240° (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 57).

6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_5O_9NS_2$, Formel X (E I 58). *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Phenol-disulfonsäure-(2.4) unter Kühlung (KING, *Soc.* **119**, 2116, 2117; vgl. OLSEN, GOLDSTEIN, *Ind. eng. Chem.* **16**, 70, 71). — *Darst.* Man behandelt Phenol mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) bei ca. 100° und nitriert das Reaktionsprodukt in der Kälte (K., *Soc.* **119**, 2116; SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2848). — Sehr zerfließliche Nadeln mit 2 oder 3 H_2O (aus Wasser). Die hellgelbe wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Alkalien tiefgelb (K.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in verd. Essigsäure, anfangs bei 0°, dann auf dem Wasserbad, 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) und 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (S.; vgl. a. KING). Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser auf 100° 4.6-Dinitro phenol-sulfonsäure-(2) und Pikrinsäure (K., *Soc.* **119**, 2118; vgl. O., G.). — Dikaliumsalz $K_2C_6H_3O_9NS_2 + H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 120° (S.). — Tribariumsalz $Ba_3(C_6H_2O_9NS_2)_2 + aq$. Gelbe Krystalle, die bei 120° rot werden und bei Abkühlung an der Luft die ursprüngliche Farbe wieder annehmen (K., *Soc.* **119**, 2116). Ist in entwässertem Zustand sehr hygroskopisch (K.).

6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid $C_6H_3O_7NF_2S_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(SO_2F)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenol-disulfonsäure-(2.4)-difluorid mit Salpeterschwefelsäure bei 55—60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 63). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 98,5—99,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

1-Methylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4) $C_7H_8O_8S_3 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Aus Thioanisol durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure und folgende Oxydation mit Permanganat (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 109). — Kaliumsalz $K_2C_7H_6O_8S_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

1-Äthylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4), Thiophenetol-disulfonsäure-(2.4) $C_8H_{10}O_6S_3 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiophenetol mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) auf dem Wasserbad, neben Thiophenetol-sulfonsäure-(4) (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 106). — Kaliumsalz $K_2C_8H_8O_6S_3$. Krystalle (aus Alkohol).

1-Äthylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4) $C_8H_{10}O_8S_3 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Oxydation des Kaliumsalzes der Thiophenetol-disulfonsäure-(2.4) mit Permanganat (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 108). — Kaliumsalz $K_2C_8H_8O_8S_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol.

1-Methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, Thioanisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_3 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$ (E I 58). *B.* Durch tropfenweises Eintragen von Thioanisol in Chlorsulfonsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 58). — F: 102° bis 104°.

1-Methylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_7H_6O_6Cl_2S_3 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Methylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4) (S. 140) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 109). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 154—156°. Leicht löslich in Chloroform und Ligroin, ziemlich leicht in Äther, Essigester und Xylol, schwer in Benzol und Toluol. — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge: P., D., KR., *M.* **48**, 111.

1-Äthylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, Thiophenetol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_3 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Äthylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4) mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 107). — Nadeln (aus Benzin). F: 72—73,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Tetralin und Essigester, schwer in Ligroin.

1-Äthylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_8H_8O_6Cl_2S_3 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Man erwärmt diazotierte Anilin-disulfonsäure-(2.4) in verd. Sodalösung mit xanthogensaurem Kalium auf dem Wasserbad, oxydiert das Reaktionsprodukt mit Permanganat und erhitzt den nach dem Eindampfen erhaltenen Rückstand mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° (POLLAK, DEUTSCHER, KRAUSS, *M.* 48, 106). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Äthylsulfon-benzol-disulfonsäure-(2.4) (S. 140) mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° (P., D., KR., *M.* 48, 108). — Nadeln (aus Benzin + Chloroform). F: 162,5—163°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester und Tetralin, ziemlich leicht in Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Benzin. — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge: P., D., KR., *M.* 48, 110.

1-Oxy-benzol-disulfonsäure-(2.5), Phenol-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_6O_7S_2$, Formel XI. *B.* Beim Verkochen von diazotierter Anilin-disulfonsäure-(2.5) (FICHTER, BRÄNDLIN, HALLAUER, *Helv.* **8**, 419). — Zerfließliche Krystalle. Die Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Wird bei der elektrolytischen Oxydation völlig verbrannt (F., BR., H.; vgl. F., STOCKER, *Helv.* **7**, 1078). Verkohlt bei Einw. von mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_7S_2$ (F., BR., H., *Helv.* **8**, 419). — Bariumsalz $BaC_6H_4O_7S_2$ (F., BR., H.).

1-Oxy-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_6H_6O_{10}S_3$, Formel XII (H 252; E I 58). Zur Darstellung aus Phenol und rauchender Schwefelsäure (H 252; E I 58) vgl. MARQUEYROL, CARRÉ, *Bl.* [4] **27**, 200, 201. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser: M., C. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: M., C. — Liefert beim Behandeln mit 6 Tln. 63%iger Salpetersäure bei 110° 90—91% Pikrinsäure (M., C., *Bl.* [4] **27**, 203). — Trinatriumsalz $Na_3C_6H_3O_{10}S_3 + 3H_2O$ (H 252). Wird erst oberhalb 150° wasserfrei (M., C., *Bl.* [4] **27**, 201). — Bariumsalze: $Ba_3(C_6H_3O_{10}S_3)_2 + 2H_2O$ (vgl. H 252). Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 14° 2,4 g (M., C.). — $Ba_2C_6H_2O_{10}S_3$. Krystallpulver. 100 g Wasser lösen bei 14° 0,113 g (M., C.).

Trichlorid $C_6H_3O_7Cl_3S_3 = HO \cdot C_6H_2(SO_2Cl)_3$. *B.* Aus Phenol und überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 130—140° bzw. 145—155° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **46**, 396; DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1125). — Krystalle (aus Chloroform). F: 193° (P., G.-F., R.). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Aceton, löslich in Benzol, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in konz. Salzsäure (P., G.-F., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Äther 2.4.6-Trimercapto-phenol (P., R., *M.* **53/54**, 96). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhält man 2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (S. 129) (R., BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330; D., W.). Wird durch Wasser allmählich verseift (P., G.-F., R.). [JACOBSHAGEN]

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Sulfonsäuren des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4), o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, Formel I auf S. 142 (H 253). Im Artikel des Hauptwerks beziehen sich nur die Angaben von HAYDUCK auf 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4); das Präparat von BROMWELL war 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5); das gleiche gilt für das Chlorid (H 253) und das Amid (H 253) (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1987).

2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5), o-Kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_4S$, Formel II (H 254; E I 59). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 133—135° ab (BRÜCKNER, *Fr.* **75**, 290; *Z. ang. Ch.* **41**, 1046; vgl. IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure o-Kresolaurin (E II 8, 421) (GOMBERG, ANDERSON, *Am. Soc.* **47**, 2027).

I. CH_3, $O\cdot CH_3$, SO_3H II. CH_3, OH, HO_3S III. CH_3, OH, HO_3S, Br IV. CH_3, OH, HO_3S, NO_2

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5), o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Diese Konstitution kommt dem H 253 als o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5) bezeichneten Präparat von BROMWELL (*Am.* **19** [1897], 569) zu (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1987). — *B.* Neben wenig 4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon beim Behandeln von 2-Methoxy-toluol mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3) bei 10—15° (M., SH., *Soc.* **123**, 1992). — F: 210° (M., SH.), 213° (BR.). — Liefert beim Kochen mit verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung 2-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (M., SH.). Bei der Einw. von Bromdampf erhält man 5-Brom-2-methoxy-toluol (M., SH.).

2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester, o-Kresol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_8H_{10}O_4S = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von o-Kresol mit 1 Mol Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 901; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 189). — Krystalle (aus Benzol). F: 93° (S., FR.; FR.). $Kp_{ca. 1}$: 200° (FR.). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (S., FR.). — Bei der Einw. von 1 Atom Brom in gut gekühltem Methanol entstehen 3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5), und 3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester (S., FR., *C. r.* **178**, 1282; FR.); mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad erhält man 4.6-Dibrom-o-kresol (S., FR., *C. r.* **178**, 1282; FR.).

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5?)-methylester, o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4?)-methylester $C_9H_{12}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Kresol-methyläther mit Dimethylsulfat (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **176**, 901; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 180, 191). — Blättchen (aus Petroläther). F: 57° (FR.), 58° (S., FR.). Bei 1—2 mm Druck unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2-Acetoxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester, Acetyl-o-kresol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. Blättchen (aus Petroläther). F: 56° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 190).

2-Benzoyloxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester, Benzoyl-o-kresol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_{15}H_{14}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. Prismen. F: 82° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 190).

2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5?)-fluorid, o-Kresol-sulfonsäure-(4?)-fluorid $C_7H_7O_3FS = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2F$. *B.* In geringer Menge aus o-Kresol und überschüssiger Fluorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 72). — Kresolartig riechende Krystalle. F: 56—57°. Kp_{11}: 168—170°. Löslich in heißem Ligroin, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser in der Kälte eine rosa, in der Wärme eine orangegelbe Färbung. — Liefert mit heißer verdünnter Salpetersäure 3-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-fluorid (?) (S. 143). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_6O_3FS$. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung scheidet beim Aufbewahren ein schwer lösliches Produkt ab.

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid, o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Diese Konstitution kommt der H 253 als o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5)-chlorid bezeichneten Verbindung zu (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1987).

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5)-amid, o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der H 253 als o-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5)-amid bezeichneten Verbindung zu (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1987).

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5), 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4BrS$, Formel III (H 255). *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) durch Bromierung (H 255) vgl. BRUBAKER, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2291. Neben dem Methylester aus 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester durch Einw. von 1 Atom Brom in gut gekühltem Methanol (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **178**, 1282; FR., *A. ch.* [10] **14** [1930], 191). — Löslich in Wasser, unlöslich in Äther (S., FR.). — Beim Kochen des Bariumsalzes mit 60%iger Schwefelsäure erhält man 3-Brom-2-oxy-toluol (BR., A.). — Bariumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser (S., FR.).

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester, 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_8H_9O_4BrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3 \cdot CH_3$ (E I 59). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Stark lichtbrechende Prismen (aus Ligroin). F: 143° (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **178**, 1282; *A. ch.* [10] **14** [1930], 190). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Hexamethylentetramin ein quartäres Salz.

3-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5), 6-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_6NS$, Formel IV (H 255). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit überschüssiger Natronlauge (DAVIES, *Soc.* **121**, 790). — Spaltet bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Bromwasser Schwefelsäure ab. Liefert mit heißer verdünnter Salpetersäure 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol. — Mononatriumsalz (vgl. H 255). Farblose Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. — Dinatriumsalz (vgl. H 255). Orangerote Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser mit roter Farbe. — Monosilbersalz. Nadeln. Löslich in Wasser. — Bariumsalze: $Ba(C_7H_6O_6NS)_2$ (vgl. H 255). Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $BaC_7H_5O_6NS$ (vgl. H 255). Scharlachrotes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — Neutrales Bleisalz. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_7H_6O_5NClS = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Chlorsulfonsäure bei 25—30° (BAMBERGER, *Z. ang. Ch.* **33**, 8).

3-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-fluorid(?), 6-Nitro-o-kresol-sulfonsäure-(4)-fluorid(?) $C_7H_6O_5NFS = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot SO_2F$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5?)-fluorid (S. 142) mit verd. Salpetersäure (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 73). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 60—60,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Ligroin, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Wasser.

2(?)-Oxy-toluol-sulfonsäure-(1¹), o(?)-Kresol-ω-sulfonsäure, 2(?)-Oxy-benzylsulfonsäure $C_7H_8O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (vgl. H 255). *B.* Durch Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd und Na_2SO_3 (Höchster Farbw., D.R.P. 426424; *C.* **1926** II, 1229; *Frdl.* **15**, 1292). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit p-phenolsulfonsaurem Natrium in Wasser auf 150° ein Produkt von gerbenden Eigenschaften, vielleicht 1-[2-Oxy-benzyloxy]-benzol-sulfonsäure-(4).

2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(1¹), o-Kresolmethyläther-ω-sulfonsäure, 2-Methoxy-benzylsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 2-Methoxy-benzylbromid mit konz. Na_2SO_3-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2511). — Natriumsalz $NaC_8H_9O_4S$ (CL., CO., *Soc.* **123**, 2512).

2-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid, o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 335. — *B.* Aus 2-Oxy-3.5-dimercapto-toluol durch Behandeln mit Chlor in konz. Salzsäure (POLLAK, R., *M.* **53/54**, 98). Beim Schmelzen von o-Kresol mit 1 Tl. Schwefel und 4 Tln. Natriumsulfid und Behandeln des entstandenen schwarzen Farbstoffs mit Chlor in Salzsäure (Po., R.). Bei 24-stdg. Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf o-Kresol bei Zimmertemperatur und Eintragen des Reaktionsprodukts in konz. Salzsäure (Po., GEBAUER-FÜLNEGG, R., *M.* **46**, 386). — Tafeln (aus Petroläther). F: 85—86° (Po., G.-F., R.), 86° (R., PI.). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung (Po., G.-F., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure in Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad, 2-Oxy-3.5-dimercapto-toluol (Po., R., *M.* **50**, 253). Wird beim Erwärmen mit Alkohol verseift (Po., G.-F., R.). Gibt bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit 30%igem Alkohol und 2n-Salpetersäure 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol (R., PI.).

2. *Sulfonsäuren des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(2), m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_4S$, Formel I. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(2) mit überschüssiger 1%iger Bariumpermanganat-Lösung (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2994). — $KC_8H_9O_4S + 0,5\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Alkohol. 100 g Wasser lösen bei 18° ca. 10 g. — $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 10\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 15° 16 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 51° bis 52° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2994). Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig.

Amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids mit wäßr. Ammoniak (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2994). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°

(H., L., *Soc.* **123**, 2994). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 7-Methoxy-saccharin (H., L., *Soc.* **125**, 1307).

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4), m-Kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_8O_4S$, Formel II auf S. 143 (vgl. E I 60). Diese Konstitution kommt der 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(x) (E I 60) zu (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 224). — *B.* Neben 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) beim Behandeln von m-Kresol mit konz. Schwefelsäure unterhalb 120° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1303). — Sehr hygroskopische Nadeln. F: 109—110° (Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 234). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (Z., B., N.). — Liefert mit Brom in Äther 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol; in wäßr. Lösung entsteht daneben 2.4.5(oder 4.5.6)-Tribrom-3-oxy-toluol (Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 235, 236). Bei der Bromierung des Kaliumsalzes in wäßr. Lösung erhält man neben viel 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol 2.6(?)-Dibrom-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (s. u.) (Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 236). Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Gegenwart von Acetanhydrid 6-Nitro-3-oxy-toluolsulfonsäure-(4) (H., L., *Soc.* **125**, 1305). — Kaliumsalz $KC_7H_7O_4S$ (vgl. E I 60). Prismen (aus Wasser). Löslich in heißem Alkohol; 100 g Wasser von 18° lösen 9 g (H., L.). — Kupfersalz $Cu(C_7H_7O_4S)_2 + 6H_2O$. Smaragdgrüne Nadeln (H., L.; Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 235). Verliert bei 100° nur $4H_2O$ (Z., B., N.). — Bariumsalz $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + H_2O$ (E I 60). Tafeln. Zersetzt sich bei 150° (H., L.). 100 g Wasser von 20° lösen 4,5 g (H., L.). — „Basisches" Bariumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Z., B., N., *J. pr.* [2] **121**, 234).

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4), m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(6) $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(4) durch Erhitzen mit überschüssiger 1%iger Bariumpermanganat-Lösung (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2989). Durch Kochen von 3-Oxy-toluol-sulfonsaure-(4) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (H., L., *Soc.* **125**, 1302). — Das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (H., L., *Soc.* **125**, 1306). — Ammoniumsalz. Nadeln (H., L., *Soc.* **123**, 2989). — Natriumsalz. Nadeln (H., L., *Soc.* **123**, 2989). — Kaliumsalz $KC_8H_9O_4S$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 19° 31 g; schwer löslich in kaltem Alkohol (H., L., *Soc.* **123**, 2989). — Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_4S)_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser von 19° lösen 18 g wasserfreies Salz; sehr schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol (H., L., *Soc.* **123**, 2989).

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure durch Einw. von Phosphorpentachlorid (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2988). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(4) in 10%iger Natronlauge (H., L.). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 79°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Gegen kaltes Wasser beständig.

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4)-amid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(6)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 169° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2989; **125**, 1305). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(4) (H., L., *Soc.* **125**, 1306).

2.6(?)-Dibrom-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4), 2.4(?)-Dibrom-m-kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_6O_4Br_2S = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Neben viel 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol aus dem Kaliumsalz der 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) und Brom in Wasser (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 236). — Kaliumsalz $KC_7H_5O_4Br_2S$. Blättchen.

6-Nitro-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4), 4-Nitro-m-kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrierung des Kaliumsalzes der 3-Oxy-toluol-sulfonsaure-(4) mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei Gegenwart von etwas Acetanhydrid (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1305). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° 6-Nitro-3-oxy-toluol. — Kaliumsalz. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5), m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen des Bariumsalzes der 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(5) mit überschüssiger 1%iger Bariumpermanganat-Lösung (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2986). — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Bariumsalz. Sehr schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. In Wasser leichter löslich als das Bariumsalz der 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6), schwerer als das der 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4).

CH_3; $HO_3S\cdot$ [Ring] $\cdot O\cdot CH_3$

Chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Schwefelkohlenstoff oder Petroläther). F: 47—48° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2991). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 118—119° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2991). Leicht löslich in wäßr. Ammoniak.

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6), m-Kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (H 256; E I 60). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von m-Kresol mit konz. Schwefelsäure auf 120° (vgl. H 256) (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1303). Durch Eintragen von 1 Mol Chlorsulfonsäure in eine auf —15° bis —10° abgekühlte Lösung von m-Kresol in Schwefelkohlenstoff und 4-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Dampfbad (H., L.; vgl. a. POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 390). — Beim Chlorieren und nachfolgenden Entfernen der Sulfogruppe erhält man 2.4-Dichlor-3-oxy-toluol (RASCHIG, Privatmitt.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Äther 2.4.6-Tribrom-3-oxy-toluol (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 234; vgl. DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 307); in Wasser entsteht daneben in geringer Menge ein bromhaltiges orangefarbenes Produkt (Z., Bo., N.). Bei der Nitrierung des Kaliumsalzes mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei Gegenwart von Acetanhydrid erhält man 4-Nitro-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(6) (H., L.). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 116—119° ab (vgl. H 257) (BRÜCKNER, *Fr.* **75**, 290; *Z. ang. Ch.* **41**, 1046). Liefert beim Erhitzen mit m-Kresol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Rohr auf 170° 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon (E II **6**, 862) (Z., Bo., N., *J. pr.* [2] **121**, 230). — Ammoniumsalz. Prismen (H., L.). — Kaliumsalz $KC_7H_7O_4S + 2 H_2O$ (vgl. H 257) (H., L.; Z., Bo., N., *J. pr.* [2] **121**, 229). Nadeln oder Blättchen. 100 g Wasser von 18° lösen 17 g (H., L.). Bläht sich beim Erhitzen stark auf (Z., Bo., N.). — Bariumsalze: $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + H_2O$ (H 257). Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (H., L.). 100 g Wasser von 17° lösen 34 g. Unlöslich in kaltem Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung. — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 10 H_2O$ (vgl. H 257). Krystalle. Leicht löslich in Wasser (Z., Bo., N., *J. pr.* [2] **121**, 229). Verliert bei 140° nur 6 H_2O. — „Basisches" Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (Z., Bo., N., *J. pr.* [2] **121**, 234). — Zinksalz. Nadeln (H., L.). — Bleisalz $Pb(C_7H_7O_4S)_2 + 8 H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (Z., Bo., N., *J. pr.* [2] **121**, 229). Verliert bei 170° das Krystallwasser unter Zersetzung. — Eisen(II)-salz. Blaßgrüne Stäbchen (H., L.).

CH_3 / HO_3S / OH (Formel)

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6), m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlorsulfonsäure auf 3-Methoxy-toluol in Schwefelkohlenstoff bei —15° bis —10° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Dampfbad (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1304). Aus 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) durch Kochen mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (H., L., *Soc.* **125**, 1302). Beim Erwärmen des Bariumsalzes der 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(6) mit überschüssiger 1%iger Bariumpermanganat-Lösung (H., L., *Soc.* **123**, 2986). — Das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (H., L., *Soc.* **125**, 1306). — Natriumsalz. Tafeln (H., L., *Soc.* **123**, 2988). — Kaliumsalz $KC_8H_9O_4S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). 100 g Wasser von 18° lösen 12 g wasserfreies Salz (H., L., *Soc.* **123**, 2988). Löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_4S)_2$. Tafeln. Zersetzt sich bei 150° (H., L., *Soc.* **123**, 2987). 100 g Wasser von 18° lösen 2,5 g. Mäßig löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6?)-fluorid, m-Kresol-sulfonsäure-(4?)-fluorid $C_7H_7O_3FS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2F$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure auf m-Kresol in Schwefelkohlenstoff bei 20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 73). — F: 49—50,5°. Kp_{11}: 169—170°. Löslich in heißem Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung in der Kälte rosa, in der Wärme orangegelb. — Liefert mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur das Imid (s. u.).

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2988). Beim Behandeln von 3-Methoxy-toluol mit 1 Mol Chlorsulfonsäure in Schwefelkohlenstoff und Erwärmen des Reaktionsprodukts in Chloroform mit Phosphorpentachlorid (H., L., *Soc.* **123**, 2991). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(6) in 10%iger Natronlauge (H., L., *Soc.* **123**, 2988). — F: 23°. Leicht löslich in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Ist gegen kaltes Wasser beständig.

3-Carbäthoxyoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid, Carbäthoxy-m-kresol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{10}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Äthyl-m-tolyl-carbonat in die 5-fache Menge Chlorsulfonsäure unter Kühlung (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 782). — Öl.

Imid der 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6?) $C_{14}H_{15}O_6NS_2 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2]_2NH$. *B.* Aus 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6?)-fluorid (s. o.) bei längerer Einw. von flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 73). — Krystalle. F: 145—146°.

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-amid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem festem Ammoniumcarbonat (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2988). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(6) in überschüssigem Ammoniak (H., L., *Soc.* **123**, 2988). — Nadeln (aus Wasser). F: 130° (H., L., *Soc.* **125**, 1304). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 5-Methoxy-saccharin (H., L., *Soc.* **125**, 1306).

4-Nitro-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(6), 6-Nitro-m-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$ (H 257). *B.* Durch Nitrierung des Kaliumsalzes der 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei Gegenwart von wenig Acetanhydrid (vgl. H 257) (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1304). — Das Kaliumsalz gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° 4-Nitro-3-oxy-toluol. — Kaliumsalz. Blaßgelbe Prismen (aus Wasser).

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(1¹), m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(3¹), 3-Methoxy-benzylsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 3-Methoxy-benzylbromid mit konz. Na_2SO_3-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2511). — Natriumsalz $NaC_8H_9O_4S$ (CL., Co., *Soc.* **123**, 2512).

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(x), m-Kresol-sulfonsäure-(x) $C_7H_8O_4S = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ (E I 60). Die E I 60 unter diesem Namen beschriebene Verbindung von ZEHENTER (*M.* **40**, 387) wurde als 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 144) erkannt (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 224).

3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6), m-Kresol-disulfonsäure-(4.6) $C_7H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 257 und E I 60 als 3-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6 oder 4.6) bezeichneten Verbindung zu (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1301). Zur Konstitution vgl. a. RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 335. — *B.* Durch Einw. von 2 Mol Chlorsulfonsäure auf m-Kresol in Schwefelkohlenstoff unterhalb 35° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 100° (H., L., *Soc.* **125**, 1303). — Bei Chlorierung und nachfolgender Entfernung der Sulfogruppen entsteht 2-Chlor-m-kresol (RASCHIG, Privatmitt.). Das Natriumsalz liefert beim Eindampfen mit 2n-Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-m-kresol (RIESS, P.). — Bariumsalz $BaC_7H_6O_7S_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (H., L.). Gibt mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung (H., L.).

CH_3; HO_3S; OH; SO_3H

3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6), m-Kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6) $C_8H_{10}O_7S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Das Bleisalz entsteht beim Erwärmen von 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid in Chloroform mit 1 Mol Chlorsulfonsäure, Lösen des Reaktionsprodukts in Wasser und Erwärmen mit Bleicarbonat (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2992). — Natriumsalz, Kaliumsalz und Bariumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser.

3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-chlorid-(6), m-Kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6)-chlorid-(4) $C_8H_9O_6ClS_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid in Chloroform mit 1 Mol Chlorsulfonsäure (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2991). — Zerfließlich.

3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, m-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$ (H 257). Zur Konstitution vgl. POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 389; RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 335. — *B.* Bei Zugabe von m-Kresol zu überschüssiger Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur (Po., G.-F., *M.* **46**, 389). Bei der Einw. von Chlor und konz. Salzsäure auf 5-Oxy-2.4-dimercapto-toluol oder auf den beim Schmelzen von m-Kresol mit Schwefel und Schwefelnatrium erhaltenen Farbstoff (Po., RIESS, *M.* **53/54**, 98). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), Krystalle (aus Benzin). F: 84—89° (Po., G.-F.; Po., R.). Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Po., G.-F.). — Wird beim Kochen mit 30%igem Alkohol verseift (R., PI.). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure 2-Nitro-3-oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (R., PI.).

3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, m-Kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_8H_8O_5Cl_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6) mit Dimethylsulfat in Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1305). Aus 3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-chlorid-(6) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (H., L., *Soc.* **123**, 2992). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 111—112°. — Sehr beständig gegen kaltes Wasser; wird durch wäßr. Natronlauge nur langsam hydrolysiert (H., L., *Soc.* **123**, 2992). Liefert mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 35° 2-Nitro-3-methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid (H., L., *Soc.* **123**, 2992).

3-Acetoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, Acetyl-m-kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_9H_8O_6Cl_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 59). — Blättchen (aus Benzin). F: 109°.

3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-diamid, m-Kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6)-diamid $C_8H_{12}O_5N_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2\cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 259—260° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2992).

2-Nitro-3-oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, 2-Nitro-m-kresol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_7H_5O_7NCl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid in rauchende Salpetersäure (RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 337). — Gelbliche Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 183°. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° 2-Nitro-m-kresol.

CH_3; ClO_2S; NO_2; OH; SO_2Cl

2-Nitro-3-methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, 2-Nitro-m-kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_8H_7O_7NCl_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Behandeln von 3-Methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 35° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2992). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 147—148°. — Löst sich in kalter wäßriger Natronlauge unter Wärmeentwicklung. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° 2-Nitro-3-oxy-toluol.

2-Nitro-3-methoxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-diamid, 2-Nitro-m-kresolmethyläther-disulfonsäure-(4.6)-diamid $C_8H_{11}O_7N_3S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)(SO_2\cdot NH_2)_2$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2993).

3-Oxy-toluol-trisulfonsäure-(2.4.6), m-Kresol-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_7H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf m-Kresol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei 180° (CLAUS, KRAUSS, *B.* **20** [1887], 3095). Durch Erwärmen des Trichlorids mit Wasser im Vakuum (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 393). — Bariumsalz $Ba_3(C_7H_5O_{10}S_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., KR.). — Bleisalz $Pb_3(C_7H_5O_{10}S_3)_2$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P., G.-F.). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefviolettrote Färbung (P., G.-F.).

CH_3; HO_3S; SO_3H; OH; SO_3H

Trichlorid $C_7H_5O_7Cl_3S_3 = HO\cdot C_6H(CH_3)(SO_2Cl)_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von m-Kresol mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 130—140° und Eintragen des Reaktionsgemisches in konz. Salzsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 392). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 151°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird rasch beim Erwärmen mit Wasser, langsam beim Stehenlassen in Alkohol verseift.

Triamid $C_7H_{11}O_7N_3S_3 = HO\cdot C_6H(CH_3)(SO_2\cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen des Trichlorids mit überschüssigem festem Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **46**, 392). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 290°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

3. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

6-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(2), 5-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_6NS$. Formel I auf S. 148. *B.* Beim Erhitzen von Kohlensäure-bis-[3-nitro-4-methyl-phenylester] (E II **6**, 387) mit rauchender Schwefelsäure (18% SO_3) auf 125—130° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 2627). — Monokaliumsalz $KC_7H_6O_6NS + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — Dikaliumsalz. Scharlachrote Krystalle (aus Alkohol).

4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3), p-Kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_4S$, Formel II auf S. 148 (H 259; E I 61). *B.* Durch Verseifung des Fluorids (S. 148) mit heißer starker Natronlauge (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 67). Neben Phenol-sulfonsäure-(4) beim Erhitzen von 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon mit heißer konzentrierter Schwefelsäure (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 283). — F: 54° (ST.). — Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 133—136° ab (vgl. H 259) (BRÜCKNER, *Fr.* **75**, 290; *Z. ang. Ch.* **41**, 1046; vgl. IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). Liefert bei Einw. von Brom 2.3.5-Tribrom-4-oxy-toluol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 307). Das Kaliumsalz gibt mit überschüssiger Fluorsulfonsäure bei ca. 80° das Kaliumsalz des 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-monofluorids (ST., *J. pr.* [2] **117**, 69); mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 50—60° entsteht 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid (ST., *J. pr.* [2] **117**, 13, 70). Mit Benzoldampf bei 140° erhält man 6-Oxy-3-methyl-diphenylsulfon, mit Toluoldampf

bei 150° 6-Oxy-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon (MEYER, *A.* **433**, 349). — Pharmakologisches Verhalten: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 625.

I. CH_3, O_2N, SO_3H, OH II. CH_3, SO_3H, OH III. CH_3, Br, $SO_2 \cdot X$, OH IV. CH_3, O_2N, SO_3H, OH

4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid, p-Kresol-sulfonsäure-(2)-fluorid $C_7H_7O_3FS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2F$. *B.* Bei langsamem Zusatz einer Lösung von p-Kresol in Schwefelkohlenstoff zu überschüssiger Fluorsulfonsäure bei 20° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 67). — Krystalle (aus Äther). F: 58—59°. Kp_{20}: 135—136°. Sehr leicht löslich in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung in der Kälte eine rosa, in der Wärme eine gelbe Färbung. — Wird durch heiße starke Natronlauge verseift. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol, bei Einw. von Salpeterschwefelsäure bei —10° 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid. — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_6O_3FS$. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung scheidet beim Aufbewahren ein schwer lösliches Produkt ab.

4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_9O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$ (H 259). *B.* Durch Einw. von 4-Methoxy-toluol auf überschüssige Chlorsulfonsäure bei 0° (STEWART, *Soc.* **121**, 2558; GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (ST.).

4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-amid, p-Kresol-sulfonsäure-(2)-amid $C_7H_9O_3NS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch 4-tägige Einw. von überschüssigem flüssigem Ammoniak auf das Fluorid bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 67). — Nadeln. F: 151—152°.

4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-amid, p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 259). F: 183° (STEWART, *Soc.* **121**, 2558).

5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid, 6-Brom-p-kresol-sulfonsäure-(2)-fluorid $C_7H_6O_3BrFS$, Formel III (X = F). *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes der 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (E I 61) mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf ca. 75° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 70). — Krystalle (aus Benzin). F: 75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und heißem Benzin, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Kaliumacetat in Aceton + Wasser erhält man die Verbindung $(C_7H_5O_3BrS)_x$ (E I 61, Z. 1 v. u.). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_5O_3BrFS$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193—196°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, löslich in Essigester.

5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-diäthylamid, 6-Brom-p-kresol-sulfonsäure-(2)-diäthylamid $C_{11}H_{16}O_3NBrS$, Formel III [X = $N(C_2H_5)_2$]. *B.* Aus dem Fluorid (s. o.) und Diäthylamin in Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° bis 163°. Leicht löslich in heißem Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther.

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3), 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_6NS$, Formel IV (E I 62). Gelbe Prismen mit 1,5 H_2O (aus Methanol). F: 84° (vgl. E I 62) (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 259). Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 70—80° ab und schmilzt dann bei 172°. Löslich in Chloroform. — Die wasserfreie Säure liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 75—80° „6.6'-Dinitro-4.4'-dimethyl-phenylen-o-sulfonylid" (Formel V; Syst. Nr. 3008) (A., C., *A.* **457**, 263). Beim Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid entsteht das Anhydrid (S. 149) (A., C., *A.* **457**, 261). Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid oder von Acetanhydrid harzige Produkte; beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 3 Mol Acetanhydrid auf 140—150° erhält man das Natriumsalz der 5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (A., C., *A.* **457**, 262). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_6O_6NS$ (E I 62). Goldgelbe Tafeln (aus Wasser) (A., C., *A.* **457**, 259). — Natriumsalz $NaC_7H_6O_6NS$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). — Kaliumsalz $KC_7H_6O_6NS$. Rötliche Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Silbersalz $AgC_7H_6O_6NS$. Gelbe Nadeln. — Magnesiumsalz $Mg(C_7H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). — Bariumsalz $Ba(C_7H_6O_6NS)_2 + 2H_2O$. Karminrote Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Kobaltsalz $Co(C_7H_6O_6NS)_2 + 6H_2O$. Mattrosa Krystalle (aus Wasser). Ist in wasserfreiem Zustand blauviolett. — Nickelsalz $Ni(C_7H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Wasser).

5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3) $C_9H_9O_7NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Natriumsalz $NaC_9H_8O_7NS$. Gelbliche Würfel (aus Alkohol) (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 262).

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-anhydrid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-anhydrid $C_{14}H_{12}O_{11}N_2S_2$ = $[HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2]_2O$. *B.* Durch Kochen der freien Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 261). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform). F: 158—159°. Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform und Benzol.

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-fluorid $C_7H_6O_5NFS$ = $HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2F$. *B.* Durch Nitrierung von 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid mit Salpeterschwefelsäure bei —10° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 68). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, kaum löslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure in 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol über. Wird durch Zinn und konz. Salzsäure bei 50—60° zu 5-Amino-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-fluorid reduziert.

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_7H_6O_5NClS$ = $HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch gelindes Erwärmen der wasserfreien Säure mit Phosphorpentachlorid (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 260). — Gelbe Nadeln (aus Äther und Chloroform). F: 86—87°.

5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_9H_8O_6NClS$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 262). Durch Erhitzen von 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Acetanhydrid auf 120° (A., C., *A.* 457, 263). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther + Chloroform). F: 101,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit Ammoniak in Äther oder mit Diäthylanilin in Chloroform „6.6'-Dinitro-4.4'-dimethyl-phenylen-o-sulfonylid" (Formel V; Syst. Nr. 3008).

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-amid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-amid $C_7H_8O_5N_2S$ = $HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Chlorids in Chloroform (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 261). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei etwa 210°.

[2-Nitro-phenyl]-[6-methoxy-3-methyl-benzolsulfonyl]-disulfid $C_{14}H_{13}O_5NS_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der nicht näher beschriebenen 4-Methoxy-toluol-thiosulfonsäure-(3) und 2-Nitro-phenylschwefelchlorid in trockenem Äther (BROOKER, CHILD, SMILES, *Soc.* 1927, 1386). — F: 115—116°. — Liefert beim Kochen mit 2 Mol 2.5-Dichlor-thiophenol in Alkohol 2'.5'-Dichlor-2-nitro-diphenyldisulfid, 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyltrisulfid und 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3).

4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(1^1), p-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4^1), 4-Methoxy-benzylsulfonsäure $C_8H_{10}O_4S$, Formel VI. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 4-Methoxy-benzylbromid mit konz. Na_2SO_3-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* 123, 2511). — Natriumsalz $NaC_8H_9O_4S$ (CL., C., *Soc.* 123, 2512).

V. [Strukturformel: NO_2; CH_3; $\cdot O\cdot SO_2\cdot$; $\cdot SO_2\cdot O\cdot$; CH_3; NO_2] VI. [Strukturformel: $CH_2\cdot SO_3H$; $O\cdot CH_3$] VII. [Strukturformel: CH_3; HO_3S; SO_3H; OH]

4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5), p-Kresol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_8O_7S_2$, Formel VII (H 261; E I 62). *B.* Durch Kochen des Dichlorids mit 30%igem Alkohol (RIESS, PILPEL, *M.* 50, 338). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Methanol). F: 115° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 264). Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 75—90° ab und schmilzt dann bei 145° (A., C.). Einw. von Hypochlorit: F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien [Leipzig-Berlin 1924], S. 251; *C.* 1924 II, 1081. — Ammoniumsalz. Leicht löslich in Wasser (A., C.). — Silbersalz $Ag_2C_7H_6O_7S_2$. Würfel. Schwer löslich in Wasser (A., C.).

Dimethylester $C_9H_{12}O_7S_2$ = $HO\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol (SCHOEPFLE, VAN NATTA, CLARKSON, *Am. Soc.* 50, 1177). — Methanolhaltige Krystalle (aus Methylbenzoat). F: 148—149°. Gibt bei 80° das Lösungsmittel ab. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Monofluorid $C_7H_7O_6FS_2$ = $HO\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot SO_2F$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) durch Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure bei ca. 80° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 69). — Krystalle mit 2.5 H_2O (aus Äther + Benzin). F: 120—121°. Gibt das Krystallwasser im Exsiccator bei 60° ab. Leicht löslich in Wasser, Äther, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_7H_5O_6FS_2$. Zersetzt sich bei 265°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_7H_6O_6FS_2$. Bräunliche Krystalle (aus Wasser).

Dichlorid $C_7H_6O_5Cl_2S_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. Zur Konstitution vgl. RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 336. — *B.* Bei längerer Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf p-Kresol (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, R., *M.* **46**, 393) oder auf p-Tolylacetat bei Raumtemperatur (GIBSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2390). Aus dem Kaliumsalz der 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure bei ca. 50—60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 13, 70). Durch Erwärmen der Säure mit etwas mehr als 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 45—50° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 265). — Gelbliche Tafeln (aus Chloroform + Petroläther), Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 105° (P., G.-F., R.; GI., SM.), 105—105,5° (ST.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzin, löslich in Schwefelkohlenstoff (P., G.-F., R.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (P., G.-F., R.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf ca. 130° 3.4.5.ω.ω-Pentachlor-toluol (?) (E II 5, 234) (R., BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 333). Wird beim Kochen mit 30%igem Alkohol verseift (R., P.).

4-Acetoxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid, Acetyl-p-kresol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid $C_9H_8O_6Cl_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$ (E I 62). *B.* Durch Erwärmen von 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid mit 3 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 265; RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 339). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 116° (A., C.), 121° (R., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Anilin in Äther 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid (R., P.).

4. ***Sulfonsäuren des Benzylalkohols*** $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$.

3-Chlor-benzylalkohol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_7H_6O_3Cl_2S = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 2.2′-Bis-oxymethyl-diphenyldisulfid in Eisessig (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2563). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 62°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Beständig gegen Säuren. Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge leicht verseift. Liefert mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen 7-Chlor-α.β-benzisothiazolin-1-dioxyd (Syst. Nr. 4194); daneben entstanden einmal in geringer Menge Nadeln vom Schmelzpunkt 107° [vielleicht 3-Chlor-benzylalkohol-sulfonsäure-(2)-amid].

Benzylalkohol-sulfonsäure-(4)-amid, Benzylalkohol-sulfonamid-(4) $C_7H_9O_3NS = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Neben Benzoesäure-sulfamid-(4) beim Aufbewahren von Benzaldehyd-sulfamid-(4) in konz. Kalilauge (KOETSCHET, KOETSCHET, *Helv.* **12**, 683). — Nadeln (aus Wasser). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol.

3. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(5), 2-Äthyl-phenol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S$, Formel I (H 262). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe oberhalb 105° ab (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1046).

2. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Oxy-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Äthyl-phenol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S$, Formel II (vgl. H 262). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 125—130° ab (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1046).

I. (C_2H_5; ·OH; HO_3S·) II. (C_2H_5; HO_3S·; ·OH) III. (C_2H_5; ·SO_3H; OH) IV. (CH_3; HO_3S·; ·CH_3; ·OH)

3. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Oxy-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Äthyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_4S$, Formel III (H 262). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe oberhalb 105° ab (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 1046).

4. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

3-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Oxy-o-xylol-sulfonsäure-(6) $C_8H_{10}O_4S$, Formel IV. Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 115—118° ab (BRÜCKNER, *Fr.* **75**, 290; *Z. ang. Ch.* **41**, 1046).

5. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), 4-Oxy-o-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, Formel V (vgl. H 262). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 107—111° ab (BRUCKNER, *Fr.* 75, 290; *Z. ang. Ch.* 41, 1046).

6. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), 2-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, Formel VI. Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 124—128° ab (BRÜCKNER, *Fr.* 75, 290; *Z. ang. Ch.* 41, 1046).

V. CH_3; $\cdot CH_3$; $HO_3S\cdot$; OH VI. CH_3; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$; $\cdot CH_3$ VII. CH_3; $HO_3S\cdot$; $\cdot CH_3$; OH VIII. CH_3; $HO_3S\cdot$; $\cdot CH_3$; OH

7. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), 4-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, Formel VII (H 262). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 121—125° ab (BRÜCKNER, *Fr.* 75, 290; *Z. ang. Ch.* 41, 1046).

4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 4-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(6) $C_8H_{10}O_4S$, Formel VIII (H 263). Die wäßr. Lösung gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Bleidioxyd-Anode bei 75—80° geringe Mengen eines in Nadeln sublimierenden Produkts (F: 93—94,5°) (vielleicht Dimethylmaleinsäureanhydrid) und andere Produkte (YOKOYAMA, *Helv.* 12, 775). — Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_4S)_2+2H_2O$ (vgl. H 263). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt bei 120° das Krystallwasser ab.

8. ***Sulfonsäuren des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), 5-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S$, Formel IX (E I 62). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe oberhalb 105° ab (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* 41, 1046).

9. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), 2-Oxy-p-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_4S$, Formel X (vgl. H 264). Wasserdampf spaltet die Sulfogruppe bei 115—118° ab (BRÜCKNER, *Fr.* 75, 290; *Z. ang. Ch.* 41, 1046).

IX. CH_3; $HO\cdot$; $\cdot CH_3$; SO_3H X. CH_3; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$; CH_3 XI. $CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$; $\cdot SO_2\cdot NH_2$ (?); $O\cdot CH_3$ XII. CH_3; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$; $CH(CH_3)_2$

4. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-butyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-1-butyl-benzol-sulfonsäure-(3?)-amid, 4-Butyl-anisol-sulfonamid-(2?) $C_{11}H_{17}O_3NS$, Formel XI. *B.* Durch Behandeln von 4-Butyl-anisol mit konz. Schwefelsäure, Überführung der erhaltenen Sulfonsäure in das Chlorid und Umsetzung mit Ammoniak in Äther (SKRAUP, NIETEN, *B.* 57, 1301). — Krystalle (aus Wasser). F: 96°.

2. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(5), Carvacrol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{14}O_4S$, Formel XII (H 266). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Wasser 4.6-Dibrom-carvacrol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 43, 308).

3. ***Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Thymol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{14}O_4S$, Formel XIII auf S. 152 (H 267). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Wasser 2.4-Dibromthymol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* 43, 309).

5. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

4-Methoxy-1-n-amyl-benzol-sulfonsäure-(3?)-amid, 4-Pentyl-anisol-sulfonamid-(2?) $C_{12}H_{19}O_3NS$, Formel XIV. *B.* Durch Behandeln von 4-Pentyl-anisol mit konz. Schwefelsäure, Überführung der erhaltenen Sulfonsäure in das Chlorid und Umsetzung mit Ammoniak in Äther (SKRAUP, NIETEN, *B.* 57, 1301). — F: 101°.

XIII. $HO_3S\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)(CH(CH_3)_2)$ XIV. $CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$, $SO_2\cdot NH_2$ (?), $O\cdot CH_3$ XV. $CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$, SO_3H (?), $O\cdot CH_3$ XVI. $CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$, $SO_2\cdot NH_2$ (?), $O\cdot CH_3$

6. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$.

4-Methoxy-1-n-hexyl-benzol-sulfonsäure-(3?), 4-n-Hexyl-anisol-sulfonsäure-(2?) $C_{13}H_{20}O_4S$, Formel XV. *B.* Durch Behandeln von 4-n-Hexyl-anisol mit konz. Schwefelsäure (SKRAUP, NIETEN, *B.* 57, 1302). — Krystalle (aus Benzol). F: 75°.

Amid $C_{13}H_{21}O_3NS = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure über das Chlorid (SKRAUP, NIETEN, *B.* 57, 1302). — F: 87°.

7. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

4-Methoxy-1-n-heptyl-benzol-sulfonsäure-(3?)-amid, 4-n-Heptyl-anisol-sulfonamid-(2?) $C_{14}H_{23}O_3NS$, Formel XVI. *B.* Aus 4-n-Heptyl-anisol analog den vorangehenden Verbindungen (SKRAUP, NIETEN, *B.* 57, 1302). — F: 108°.

d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1-[4-Methoxy-phenyl]-propen-(1)-sulfonsäure-(2), Anethol-β-sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_4S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Anethol mit Sulfamidsäure auf 140—150° (QUILICO, *R. A. L.* [6] 7, 144; QU., FLEISCHNER, *R. A. L.* [6] 7, 1051). — Hygroskopische Nadeln. F: ca. 70°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und entfärbt alkal. Permanganat-Lösung unter Bildung von Anissäure (QU.). Liefert beim Zusammenschmelzen mit Natriumformiat 4-Methoxy-α-methyl-zimtsäure (QU., F.). — Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_{11}O_4S$. Krystalle. F: 235° bis 240° (Zers.) (QU.). — Natriumsalz. Löslich in Wasser (QU.). — Kaliumsalz. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (QU.). — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_{11}O_4S)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (QU.).

Chlorid $C_{10}H_{11}O_3ClS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Säure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (QUILICO, *R. A. L.* [6] 7, 145). — Blättchen (aus Benzol). F: 63,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Amid $C_{10}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch Kochen mit alkoh. Ammoniak (QUILICO, *R. A. L.* [6] 7, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***Sulfonsäure des 5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins*** $C_{10}H_{12}O = C_{10}H_{11}\cdot OH$.

5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8), Tetralol-(5)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_{12}O_4S$, Formel I (E I 63). *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 5-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit 20%iger Natronlauge im Autoklaven auf 200° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 235; *Frdl.* **15**, 293). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mäßig verdünnter Schwefelsäure Tetralol-(5).

2. ***Sulfonsäuren des 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins*** $C_{10}H_{12}O = C_{10}H_{11}\cdot OH$.

6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5), Tetralol-(6)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{12}O_4S$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen des Magnesiumsalzes der 6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5) mit 20%iger Natronlauge im Autoklaven auf 200° (J. D. RIEDEL,

D.R.P. 417927; *C.* **1926** I, 235; *Frdl.* **15**, 293). — Die freie Säure und ihre Salze sind in Wasser erheblich leichter löslich als die der folgenden Verbindung. — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure Tetralol-(6). Gibt mit 1 Mol Brom in wäßr. Lösung das Natriumsalz der 7-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5). — Natriumsalz. Krystalle.

I. II. III. IV.

6 - Oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - naphthalin - sulfonsäure - (7), Tetralol - (6) - sulfonsäure - (7) $C_{10}H_{12}O_4S$, Formel III. *B.* Durch Erwärmen von Tetralol-(6) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Schroeter, *A.* **426**, 122). — Nadeln mit 2 H_2O (aus konz. Salzsäure). F: 92° (Schr.). — Regeneriert beim Kochen mit Salzsäure Tetralol-(6) (Schr.). Gibt mit 1 Mol Brom 5-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(7), mit 2 Mol Brom 5.7-Dibrom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Schr.). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung und Versetzen mit Salpetersäure erhält man 5-Chlor-7-nitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Schr.). Liefert in wäßr. Lösung beim Erwärmen mit 2 Mol Salpetersäure (D: 1,4) 5.7-Dinitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Schr.). Gibt beim Überleiten von Benzoldampf bei 110—120° Phenyl-[7-oxy-tetralyl-(6)]-sulfon (Meyer, *A.* **433**, 337, 350). Überführung in Azofarbstoffe: Schr.

6 - Methoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - naphthalin - sulfonsäure-(7), [Tetralol-(6)-methyläther]-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_{14}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von Tetralol-(6)-methyläther mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Schroeter, *A.* **426**, 123). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Eisessig). F: 107° (Schr.), 165° (Meyer, *A.* **433**, 350). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 5.7-Dinitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Schr., *A.* **426**, 95).

5 - Brom - 6 - oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - naphthalin - sulfonsäure - (7), 5 - Brom - tetralol-(6)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_{11}O_4BrS$, Formel IV. *B.* Durch Behandeln von 5-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Schroeter, *A.* **426**, 125). Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(7) (Schr., *A.* **426**, 125). — Krystalle (aus Salzsäure). Zerfließt beim Trocknen im Exsiccator. — Regeneriert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Liefert mit 1 Mol Brom 5.7-Dibrom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Gibt in verd. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) 5-Brom-7-nitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{10}O_4BrS + 3\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

e) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

5 (oder 8) - Oxy - 1.2 - dihydro - naphthalin - sulfonsäure - (8 oder 5), 5.6 (oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_4S$, Formel V oder VI. *B.* Aus 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) (E II **6**, 559) beim Aufbewahren mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure (Rowe, Levin, *Soc.* **119**, 2026). — Nicht rein erhalten. — Regeneriert beim Kochen mit verd. Säuren rasch 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1).

V. VI. VII.

5-Oxy-1.4-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(8), 5.8-Dihydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_4S$, Formel VII. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Rowe, Levin, *Soc.* **119**, 2026). — Regeneriert beim Kochen mit verd. Säuren rasch 5.8-Dihydro-naphthol-(1). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. [Grimm]

f) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_4S$, Formel I auf S. 154 (H 269; E I 63). *B.* Durch ½-stdg. Einw. von 2 Tln. Chlorsulfonsäure auf α-Naphthol bei Raumtemperatur (Pollak, Gebauer-Fülnegg, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 191). — Die

gesättigte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit wenig Eisenchlorid eine blaue Färbung (CONRAD, FISCHER, *A.* **273** [1893], 109), die beim Kochen in Grün übergeht (SCHAEFFER, *A.* **152** [1869], 279; P., G.-F., Bl.-H.); eine verd. Lösung des Kaliumsalzes gibt mit viel Eisenchlorid eine blaue, rasch in Violett und schließlich in schmutziges Rot übergehende Färbung (Co.,Fi.). — Gibt bei gemäßigter Einw. von Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid; bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure bildet sich Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid (G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 100, 108). Bei der Umsetzung mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4-Benzoyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Natriumsalz. Fluorescenz einer 10^{-5}-molaren wäßrigen Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung bei p_H 5,8—13,0: DESHA, SHERRILL, HARRISON, *Am. Soc.* **48**, 1495; Chlor-Ionen verhindern die Fluorescenz (D., SH., H., *Am. Soc.* **48**, 1494).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) durch Umsetzen des Kaliumsalzes mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (LESSER, GAD, *B.* **58**, 2558; GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 104). — Nadeln (aus Eisessig), Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 127—128° (korr.) (L., GAD), 130° (GE.-F., GL.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und methylalkoholischer Salzsäure ein leicht zersetzliches Mercaptan (F: ca. 100° [Zers.]) (L., GAD).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4S$, Formel II (H 270; E I 64). Bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure und anschließendem Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin entsteht x-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.x)-dianilid (Syst. Nr. 1665) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 108). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D.R.P. 407564; *C.* **1925** I, 1134; *Frdl.* **14**, 999.

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Analog Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 105; JUSA, GRÜN, *M.* **64** [1934], 274). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 140° (GE.-F., GL.). — Gibt mit Anilin in siedendem Äther Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)-anilid; die abweichenden Angaben von GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN ließen sich nicht reproduzieren (J., GR.).

I. (OH, SO_3H) II. (OH, SO_3H) III. (OH, X, SO_3H) IV. (OH, SO_3H)

6-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4ClS$, Formel III (X = Cl) (H 271; E I 64). Zur Bildung aus diazotierter 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Kupfer(I)-chlorid (vgl. H 271) vgl. KÖNIG, HALLER, *J. pr.* [2] **101**, 49; BATTEGAY, WOLFF, *Bl.* [4] **33**, 1504. — Überführung in Azofarbstoffe: B., W., *Bl.* [4] **33**, 1507, 1508. — Natriumsalz $NaC_{10}H_6O_4ClS + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B., W.).

6-Jod-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4IS$, Formel III (X = I). *B.* Beim Kochen von 6-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Jodwasserstoffsäure (KÖNIG, HALLER, *J. pr.* [2] **101**, 48). — Gibt mit Diazoverbindungen rote, schwach substantive Azofarbstoffe. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich.

6-Azido-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4N_3S$, Formel III (X = N_3). *B.* Aus diazotierter 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Natriumazid in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung mit Kältemischung (KÖNIG, HALLER, *J. pr.* [2] **101**, 49). — $Na_2C_{10}H_5O_4N_3S$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Färbt sich am Licht schnell dunkelbraun.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), Nevile-Winthersche Säure $C_{10}H_8O_4S$, Formel IV (H 271; E I 64). *B.* Durch 3-stdg. Einw. von 2 Tln. Chlorsulfonsäure auf α-Naphthol bei 100° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 195). Ausbeuten an Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) beim Erhitzen von Naphthionsäure mit 10—50%iger Natronlauge im Autoklaven auf 220—300° (vgl. H 271): FIERZ, *Helv.* **3**, 321. — *Darst.* Man kocht eine Lösung von Natriumnaphthionat in 2 Tln. Wasser mit 6 Tln. Natriumdisulfit-Lösung (25% SO_2) 24 Stdn., versetzt mit 30%iger Natronlauge bis zur Rötung von Thiazolpapier und kocht weiter bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943],

S. 174; vgl. H 271). — Bei der Einw. von Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung entsteht 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (FRIES, KERKOW, *A.* **427**, 286). Gibt in essigsaurer Lösung beim Behandeln mit 1 Mol Brom 2-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), mit 4 Mol Brom 2-Brom-naphthochinon-(1.4) und 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176, 177). Das Natriumsalz bleibt beim Erhitzen mit Wasser und Aluminiumoxyd auf 345° unter 80 Atm. Druck unverändert; beim Erhitzen mit Wasser allein auf 300° oder mit Wasser und Aluminiumoxyd auf 440° unter 150 Atm. Druck tritt Verharzung ein (IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738). Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) gibt bei gemäßigter Einw. von Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, bei mehrwöchigem Aufbewahren mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 100, 108). Beim Kochen des Natriumsalzes mit $NaHSO_3$ und Äthylendiamin in wäßr. Lösung entsteht 4-[β-Amino-äthylamino]-naphthalin-sulfonsäure-(1) (I. G. Farbenind., D.R.P. 467626; *Frdl.* **16**, 508). — Zur Anwendung als Komponente von Azofarbstoffen (H 272; E I 64) vgl. noch BAYER & Co., D.R.P. 366530; *C.* **1923** II, 1091; *Frdl.* **14**, 990; Höchster Farbw., D.R.P. 406787; *C.* **1925** I, 1656; *Frdl.* **14**, 969; AGFA, D.R.P. 407564; *C.* **1925** I, 1134; *Frdl.* **14**, 999; I. G. Farbenind., D.R.P. 440571; 476079; *Frdl.* **15**, 530; **16**, 971; vgl. a. WOROSHTZOW, *Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.* **4**, 98; *C.* **1922** III, 370. — Bestimmung durch Kupplung mit diazotierter Anilin-Lösung: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 367.

Natriumsalz. Fluorescenz einer 10^{-5}-m wäßr. Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung bei p_H 1,0—13,0: DESHA, SHERRILL, HARRISON, *Am. Soc.* **48**, 1495. Chlor-Ionen verhindern die Fluorescenz (D., SH., H., *Am. Soc.* **48**, 1494). — Zinksalz $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$ (E I 65). *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Äthyl-α-naphthyl-carbonat (E I **6**, 307) (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 783). — F: 83°.

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-amid $C_{10}H_9O_3NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) durch Acylierung, Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak und nachfolgende Verseifung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 463800; *Frdl.* **16**, 946). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 223°. — Dient zur Herstellung von sauren Azofarbstoffen.

2-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_4BrS$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). — Gibt bei weiterer Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 2.3-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4). — $KC_{10}H_6O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe.

2.3-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_4Br_2S$, Formel VI. *B.* Aus 2-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). — $KC_{10}H_5O_4Br_2S$. Fast farblose Krystalle. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren oder bei der Einw. von Alkalien unter Bildung blauvioletter Produkte.

V. (OH, Br, SO_3H) VI. (OH, Br, Br, SO_3H) VII. (OH, HO_3S) VIII. (Cl, OH, HO_3S)

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_4S$, Formel VII (H 273; E I 65). Löst sich in Essigsäure mit dunkelroter Farbe (VÁGI, *Fr.* **66**, 16). — Gibt beim Behandeln mit 3 Mol Brom in essigsaurer Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). Liefert bei mehrwöchigem Aufbewahren mit überschüssiger Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7 oder 3.5.7)-trichlorid (S. 160) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 103, 109). — Zur Anwendung bei der Darstellung von Azofarbstoffen (vgl. H 273; E I 65) vgl. noch AGFA, D.R.P. 364829, 367362; *C.* **1923** II, 633, 1254; *Frdl.* **14**, 979; BAYER & Co., D.R.P. 366530; *C.* **1923** II, 1091; *Frdl.* **14**, 991; I. G. Farbenind., D.R.P. 474997, 476079; *Frdl.* **16**, 969, 971. — Gibt mit Nitraten, Chloraten oder Eisenchlorid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, mit Nitriten schon in Gegenwart von verd. Schwefelsäure eine weinrote Färbung (VÁGI, *Fr.* **66**, 15). — $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176).

1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{12}H_9O_4ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (HELLER, *J. pr.* [2] **121**, 196). — Nadeln (aus Chloroform oder Ligroin). F: 129°.

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$ (E I 65). Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 80°[1]) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53**/**54**, 102).

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)-amid $C_{10}H_9O_3NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Analog Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-amid (S. 155) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 463800; *Frdl.* **16**, 946). — Bräunliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 263°. — Dient zur Herstellung von sauren Azofarbstoffen.

8-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_7O_4ClS$, Formel VIII auf S. 155. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D.R.P. 307162, 307163, 310707, 364829, 368958; *Frdl.* **13**, 502, 503, 1115; **14**, 979, 980.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_4S$, Formel IX (H 274). Liefert bei mehrwöchigem Aufbewahren mit überschüssiger Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.3.6 oder 2.6.8 oder 3.6.8)-trichlorid (S. 160) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53**/**54**, 109; vgl. G.-F., HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53**, 2650, 2651, 2653).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53**/**54**, 105). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 112°.

IX. (OH; HO_3S) X. (OH; HO_3S) XI. (OH; HO_3S; NO_2; NO_2)

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_4S$, Formel X (H 274). *B.* Durch Kochen von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid (S. 160) mit konz. Salzsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 194; G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53**/**54**, 101). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit 20%iger oder 50%iger Natronlauge im Autoklaven auf 260° (FIERZ, *Helv.* **8**, 328). — Liefert bei mehrwöchigem Aufbewahren mit überschüssiger Chlorsulfonsäure Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid (G.-F., GL., *M.* **53**/**54**, 109). — Bariumsalz. Schwer löslich in gesättigter Bariumchlorid-Lösung (P., G.-F., BL.-H.).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Analog Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)-chlorid (s. o.) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53**/**54**, 105). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 105°.

2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7), Säure des Naphtholgelbs S, Flaviansäure $C_{10}H_6O_8N_2S$, Formel XI (H 275; E I 65). Zur Bezeichnung „Flaviansäure" vgl. KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168. — Technische Darstellung durch Erhitzen von α-Naphthol mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 120° und Nitrieren der entstandenen Naphthol-trisulfonsäure-(2.4.7) mit verd. Salpetersäure: RHODES, *Chem. Age London* **4**, 16; *C.* **1921** II, 704). — Krystalle (aus Wasser). F: 151° (unkorr.) (PRATT, *J. biol. Chem.* **67**, 355), 150—151° (unkorr.) (KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 167; *C.* **1923** III, 1151). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 900,0 kcal/Mol (PÄSSLER in *Landolt-Börnst.* E II, 1651). Leicht löslich in Butylalkohol (PR., *J. biol. Chem.* **67**, 352), sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in konz. Salzsäure und Schwefelsäure (K., GR.). Scheinbares Reduktionspotential in wäßr. Lösung bei p_H-Werten zwischen 0,76 und 11,6 bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. — Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf eine Suspension von Naphtholgelb S in verd. Salzsäure bei 15—20° entstehen 4-Sulfo-phthalsäure und Chlorpikrin (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 202). Flaviansäure gibt mit l(+)-Arginin und l(—)-Histidin schwer lösliche Salze; diese Reaktion dient zur Isolierung und quantitativen Bestimmung dieser beiden Aminosäuren (KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168; K., STAUDT, *H.* **156**, 270; **170**, 96; VICKERY, *J. biol. Chem.* **71**, 303; **132** [1940], 331; V., LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **72**, 411; **76**, 709, 720). Gibt mit alkal. Kreatinin-Lösung beim Neutralisieren eine rote Färbung, die bei Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet (ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**, 1213).

Salze der 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Flavianate).

Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{10}H_4O_8N_2S$ (H 275). Krystalle. Verpufft bei 304° (KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168). Leicht löslich in Wasser. 100 cm^3 2,5%ige Salzsäure lösen bei 19° 1,42 g. — Dinatriumsalz oder Dikaliumsalz, Naphtholgelb S (H 275; E I 65). Lichtabsorption

[1]) Auf S. 105 des Originals wird F: 174° angegeben.

wäßr. Lösungen: STUMPF, *Z. wiss. Phot.* **20**, 184; *C.* **1921** III, 267; BARAT, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4** [1927], 270. Diffusion aus wäßr. Lösung in Gelatine: TRAUBE, DANNENBERG, *Bio. Z.* **198**, 219. Adsorption aus wäßr. Lösung an Bariumsulfat, Eisenoxyd, basisches Magnesiumcarbonat und Kollodiumpulver: TR., DA.; an Stärke verschiedener Provenienz: HUEBNER, VENKATARAMAN, *J. Soc. Dyers Col.* **42**, 112; *C.* **1926** II, 1740. Naphtholgelb S wird in stark verdünnter wäßriger Lösung durch Sonnenlicht langsam gebleicht (BARAT, DUTT); die Ausbleichgeschwindigkeit wird durch Thiosinamin erhöht (MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 181, 184; *C.* **1929** I, 22). Färbungen auf pflanzlicher oder tierischer Unterlage werden durch Einw. von Sonnenlicht oder von ultravioletten Strahlen gebräunt (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Wirkt desensibilisierend auf photographische Platten (STEIGMANN, *Phot. Ind.* **26**, 375; *C.* **1928** I, 2339). Verhalten von Naphtholgelb S bei der Vitalfärbung: BENOIST, GOLBLIN, KOPACZEWSKI, *Protopl.* **5**, 482, 500; *C.* **1929** I, 3016. Verhalten von Lösungen in Alkohol + Isoamylalkohol oder Benzylalkohol und in Aceton + Benzol beim Vermischen mit Wasser und Farbänderungen der dabei entstehenden flüssigen Phasen bei verschiedenen Zusätzen: HOFMAN, *Pharm. Weekb.* **65**, 1194; *C.* **1929** I, 302. — Salze komplexer Chrom(III)-basen: $[Cr(NH_3)_6]_2(C_{10}H_4O_8N_2S)_3 + 12H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Gibt bei 100° 10 Mol Krystallwasser ab (KING, *Soc.* **125**, 1334). Wird beim Kochen mit Ammoniak zersetzt. — $[Cr(NH_3)_5Cl](C_{10}H_4O_8N_2S) + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Gibt bei 100° 1 Mol Krystallwasser ab (KING, *Soc.* **125**, 1333). — $[Cr(H_2N\cdot CO\cdot NH_2)_6](C_{10}H_4O_8N_2S)(C_{10}H_5O_8N_2S) + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; die gelbe Lösung wird beim Ansäuern mit Salpetersäure grün (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 158). — Salze komplexer Kobalt(III)-basen: $[Co(NH_3)_6]_2(C_{10}H_4O_8N_2S)_3 + 6H_2O$. Gelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe (MORGAN, KING, *Soc.* **121**, 1723, 1728). Gibt beim Erhitzen auf 95° unter vermindertem Druck einen Teil des Ammoniaks ab. — $[Co(NH_3)_5(OH)]_2(C_{10}H_4O_8N_2S)_2 + 3H_2O$. Amorpher orangefarbener Niederschlag. Gibt bei 100° $^1/_2$ Mol Wasser ab (KING, *Soc.* **125**, 1336). — $[Co(NH_3)_5Cl]_2(C_{10}H_4O_8N_2S)_2 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe (M., KING, *Soc.* **121**, 1723, 1728). Gibt beim Erhitzen auf 95° unter vermindertem Druck einen Teil des Ammoniaks ab.

Löslichkeit von Flavianaten organischer Basen in 0,005 n- und 0,02 n-Schwefelsäure, in 2,5%iger Salzsäure und in 0,02 n-Flaviansäure-Lösung: KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 169. — Harnstoff-flavianat $CH_4ON_2 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Krystalle. F: 298—299° (Zers.) (K., G., *H.* **135**, 168). 100 g Wasser lösen bei 19° 2,132 g. — Guanidin-flavianat $CH_5N_3 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Krystalle. F: 274° (Zers.) (K., G.). 100 g Wasser lösen bei 19° 0,250 g. — Tetramethylendiamin-flavianat $C_4H_{12}N_2 + 2C_{10}H_6O_8N_2S$. Krystalle. F: 253—254° (Zers.) (K., G.). — l(+)-Ornithin-flavianat. 100 g Wasser lösen bei 19° 0,604 g (K., G.). — l(+)-Arginin-monoflavianat $C_6H_{14}O_2N_4 + C_{10}H_6O_8N_2S$ s. E II 4, 848. — l(+)-Arginin-diflavianat $C_6H_{14}O_2N_4 + 2C_{10}H_6O_8N_2S$ s. E II 4, 848. — dl-Arginin-monoflavianat. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 19° 0,162, bei Siedetemperatur 0,42 g (K., G., *H.* **135**, 169, 170). — Flavianat des Nα-Methyl-dl-arginins $C_7H_{16}O_2N_4 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 245—248° (STEIB, *H.* **155**, 289). — l(+)-Lysin-flavianat $C_6H_{14}O_2N_2 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Krystalle. F: 213° (Zers.) (KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168). Die Löslichkeit beträgt in Wasser bei 19° 1,862, in 96%igem Alkohol bei 17° 0,04 g in 100 cm³ Lösung. — Flavianat der inaktiven α-Amino-ε-guanidino-n-capronsäure $C_7H_{16}O_2N_4 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Ziegelrote Krystalle (aus Wasser). Verkohlt bei 241° (STEIB, *H.* **155**, 299).

Flavianat des Diäthylthalliumhydroxyds $[(C_2H_5)_2Tl]_2C_{10}H_4O_8N_2S + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Wird bei 217° dunkel, schmilzt nicht bis 280° (GODDARD, *Soc.* **123**, 1168). Löslich in Aceton und warmem Pyridin, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_4S$, Formel I auf S. 158 (H 275). *B.* Über Bildung beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Natronlauge unter Druck auf 220—300° vgl. FIERZ, *Helv.* **8**, 324. Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Naphthsulton $C_{10}H_6<\!\!{}^{O}_{SO_2}\!\!>$ (Syst. Nr. 2675) mit 5 Tln. 8%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 174). — Geht in der Kalischmelze bei ca. 230° in 1.8-Dioxy-naphthalin über (FIERZ; vgl. ERDMANN, *A.* **247** [1888], 356; PARNAS, Dissert. [München 1908], S. 72). Bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes mit überschüssiger Chlorsulfonsäure entsteht Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8)-trichlorid (S. 160) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 109; G.-F., HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650). Gibt beim Bromieren in essigsaurer Lösung in der Kälte je nach den Mengenverhältnissen 2.4-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) oder 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) (HE.). Umsetzen mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid ergibt Phosphorsäure-[8-chlorsulfonyl-naphthyl-(1)-ester]-dichlorid(?) (S. 158) (G.-F., GL., *M.* **53/54**, 105). Liefert bei der Kupplung mit diazotiertem

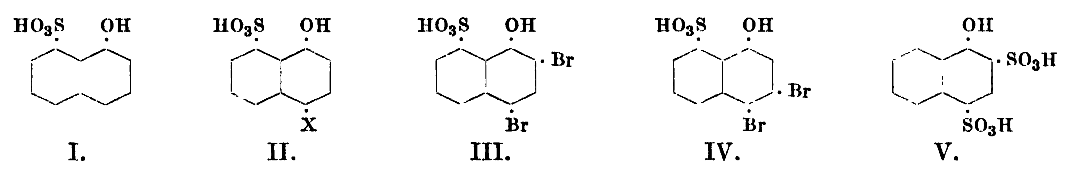
p-Toluidin in verd. Natronlauge 2-p-Toluolazo-naphthol-(1)-sulfonsaure-(8) (Syst. Nr. 2159) (HE., *Z. ang. Ch.* **41**, 175).

Phosphorsäure-[8-chlorsulfonyl-naphthyl-(1)-ester]-dichlorid (?) $C_{10}H_6O_4Cl_3SP = ClO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot POCl_2$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Ziemlich unbeständige Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 78° (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 105).

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)-amid $C_{10}H_9O_3NS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthsulton (Syst. Nr. 2675) durch Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat und Wasser (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 407003; *C.* **1925** I, 1244; *Frdl.* **14**, 478). — Krystallpulver (aus Methanol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 222° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Natronlauge und in konz. Ammoniak. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 411384; *Frdl.* **15**, 497.

4-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_7O_4ClS$, Formel II (X = Cl). *B.* Durch Lösen von 4-Chlor-naphthsulton (Syst. Nr. 2675) in Natronlauge (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 50). — Wird durch Natriumamalgam in Wasser in 4-Chlor-naphthol-(1) übergeführt.

4-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)-amid $C_{10}H_8O_3NClS = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-naphthsulton (Syst. Nr. 2675) beim Verrühren mit konz. Ammoniak oder beim Behandeln mit Ammoniumcarbonat-Lösung, anfangs bei 25—30°, zum Schluß bei 80—90° im geschlossenen Gefäß (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 430624; *C.* **1926** II, 1694; *Frdl.* **15**, 320). — Krystalle (aus Methanol). Kp: 221°. Löslich in verd. Natronlauge und in konz. Ammoniak.



4-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_7O_4BrS$, Formel II (X = Br). *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-naphthsulton (Formel XIII auf S. 159; Syst. Nr. 2675) mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 175). — Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5). Liefert beim Kuppeln mit diazotiertem p-Toluidin in verd. Natronlauge 4-Brom-2-p-toluolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8). — $NaC_{10}H_6O_4BrS$. Krystallwarzen (aus Wasser).

4-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)-amid $C_{10}H_8O_3NBrS = HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Verrühren von 4-Brom-naphthsulton (Formel XIII auf S. 159; Syst. Nr. 2675) mit konz. Ammoniak (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 430624; *C.* **1926** II, 1694; *Frdl.* **15**, 320). — F: 204°.

2.4-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_6O_4Br_2S$, Formel III. *B.* Durch Bromieren von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) in essigsaurer Lösung unter Kühlung mit Kältemischung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 172, 174). — Oxydiert sich in alkal. Lösung in der Kälte zum Natriumsalz des Chinhydrons der 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) (S. 191); über Farberscheinungen bei dieser Reaktion und Beeinflussung dieser Reaktion durch verschiedene Stoffe vgl. H., *Z. ang. Ch.* **41**, 172. — $NaC_{10}H_5O_4Br_2S + H_2O$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure). Löst sich in ca. 257 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

3.4-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_6O_4Br_2S$, Formel IV. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.5) beim Behandeln von 4-Brom-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). — $NaC_{10}H_5O_4Br_2S$. Krystalle. Die Lösungen in Alkalien sind farblos.

Dinaphthyldisulfid-(1.1')-disulfonsäure-(8.8') $C_{20}H_{14}O_6S_4 = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ (H 276). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine heiße, etwas Jodwasserstoffsäure enthaltende wäßrige Lösung des Mononatriumsalzes der Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(8) (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2373). — Das Natriumsalz liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid und kurzem Kochen des entstandenen Chlorids mit wäßr. Na_2SO_3-Lösung Dinaphthyldisulfid-(1.1')-disulfinsäure-(8.8'). — $Na_2C_{20}H_{12}O_6S_4$.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel V (H 276; E I 65). Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grüngelbes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659).

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2$ = $HO \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Einw. von 5 Tln. Chlorsulfonsäure oder durch $1^1/_2$-stdg. Einw. von 10 Tln. Chlorsulfonsäure auf α-Naphthol bei Raumtemperatur (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 192). Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) oder Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) bei gemäßigter Einw. von Chlorsulfonsäure (G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 100). — Krystalle (aus Benzol). F: 149° (P., G.-F., BL.-H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in verd. Kalilauge (P., G.-F., BL.-H.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung (P., G.-F., BL.-H.).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VI (H 277). *B.* Durch 6-stdg. Kochen von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid mit 2n-Kalilauge (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 194; G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 102, 106).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid $C_{13}H_{10}O_7Cl_2S_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7) in alkal. Lösung und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 106). — Krystalle. F: 156°.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VII (H 277). Liefert bei der Bromierung ein sehr leicht lösliches gelbes Chinon, wahrscheinlich 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.7) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177).

VI. VII. VIII. IX.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VIII (H 278; E I 66). Liefert in essigsaurer Lösung mit 1 Mol Brom 4-Brom-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8), mit überschüssigem Brom 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). — Farbreaktionen mit Diazoverbindungen: DUBSKÝ, OKÁČ, *R.* **46**, 298, 301. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 457388; *C.* **1928** I, 2544; *Frdl.* **16**, 944.

4-Brom-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_7O_7BrS_2$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-disulfonsaure-(3.8) mit 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). — Wird bei weiterer Einw. von Brom in essigsaurer Lösung in 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.5) und geringe Mengen 3.4-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsaure-(8) übergeführt. Liefert mit diazotiertem p-Toluidin in verd. Natronlauge 4-Brom-2-p-toluolazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. Nr. 2159). — $Na_2C_{10}H_5O_7BrS_2$. Rötliche Nadeln (aus Wasser).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel X (H 278). Gibt bei der Tüpfelreaktion mit essigsaurer p-Nitro-diazobenzol-Lösung eine rote Färbung, die beim Befeuchten mit konz. Salzsäure in ein reines Gelb umschlägt (BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111**, 324).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel XI (H 279). Zur Bildung durch Kochen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit $NaHSO_3$-Lösung und Behandeln mit Alkali vgl. BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111**, 324, 332. — Gibt bei der Tüpfelreaktion mit essigsaurer p-Nitro-diazobenzol-Lösung eine rote Färbung, die beim Befeuchten mit konz. Salzsäure in Orangerot mit violettem Kern umschlägt (B., B., *J. pr.* [2] **111**, 317, 324).

X. XI. XII. XIII. XIV.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel XII (H 279). Liefert bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 4-Brom-naphthsulton (Formel XIII; Syst. Nr. 2675) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 174). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 411467; *C.* **1925** I, 2660; *Frdl.* **15**, 523.

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8) $C_{10}H_9O_6NS_2$ = $HO\cdot C_{10}H_5(SO_2\cdot NH_2)\cdot SO_3H$ (H 279). *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (ca. 3,4% SO_3) auf Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)-amid bei —5° bis +10° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 467349; *Frdl.* **16**, 951). — Wird durch Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure bei 0—5° in 2-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8) (S. 190) übergeführt.

2-Nitro-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$, Formel XIV auf S. 159. *B.* Bei Einw. von 25%igem Ammoniak auf das Natriumsalz der 2-Nitro-naphthsulton-sulfonsäure-(4) (Syst. Nr. 2906) bei 10—15° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 467349; *Frdl.* **16**, 951). — Natriumsalz. Hellgelbes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen in Alkalien sind orangefarben.

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid $C_{10}H_5O_7Cl_3S_3$, Formel XV. *B.* Aus α-Naphthol durch 4—5-tägige Einw. von 10 Tln. Chlorsulfonsäure oder durch 1-stdg. Einw. von 50 Tln. Chlorsulfonsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 193, 195). Bei mehrwöchigem Aufbewahren der Kaliumsalze der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) oder Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 108; vgl. G.-F., HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650). — An der Luft verwitternde Krystalle mit $^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 160° (P., G.-F., BL.-H.), benzolfrei bei 174° (G.-F., GL.). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefblaue Färbung (P., G.-F., BL.-H.). — Liefert beim Verseifen mit Alkali Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.7), beim Verseifen mit siedender konzentrierter Salzsäure Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (P., G.-F., BL.-H.; G.-F., GL., *M.* **53/54**, 101, 102, 106).

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.8), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, Formel XVI (H 280; E I 66). Gibt beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung das Chinhydron der 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) (S. 191) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176).

[Strukturformeln: XV. (OH; ClO_2S; SO_2Cl; SO_2Cl) XVI. (HO_3S; OH; SO_3H; SO_3H) XVII. (HO_3S; OH; HO_3S; SO_3H) XVIII. (ClO_2S; OH; ClO_2S; SO_2Cl)]

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7 oder 3.5.7)-trichlorid $C_{10}H_5O_7Cl_3S_3$ = $HO\cdot C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 103, 109; vgl. G.-F., HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 140°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff.

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, Formel XVII (H 280). Mikrochemischer Nachweis in Form verschiedener Salze: GARNER, *J. Soc. Dyers Col.* **43**, 13; *C.* **1927** I, 1190.

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.3.6 oder 2.6.8 oder 3.6.8)-trichlorid $C_{10}H_5O_7Cl_3S_3$ = $HO\cdot C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. Zur Konstitution vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650, 2651, 2653. — *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure (G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 109). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 203° (unter Verkohlung).

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8)-trichlorid $C_{10}H_5O_7Cl_3S_3$, Formel XVIII. Zur Konstitution vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650. — *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren des Kaliumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 109). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 217° (unter Verkohlung).

2. *Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (H 281; E I 66). *B.* und *Darst.* Aus β-Naphthol (vgl. H 281) bei der Einw. von ca. 1 Mol Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei niedriger Temperatur (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 526; *C.* **1928** II, 45; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 190) oder von 3 Mol Chlorsulfonsäure ohne Lösungsmittel unterhalb 15° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 196). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1.3-Dichlor-naphthol-(2) mit 10%iger Kaliumsulfit-Lösung

[Strukturformel: SO_3H; OH]

im Autoklaven auf 170° (MARSCHALK, *Bl.* [4] 45, 661). — Naphthol-(2)-sulfonsaure-(1) gibt beim Aufbewahren mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 204, 207). Reaktion mit 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (vgl. H 281) s. bei den Diazoniumverbindungen, Syst. Nr. 2193. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: BUCHERER, D.R.P. 466033; *C.* **1928** II, 2512; *Frdl.* **16**, 935. — Verhalten des Mononatriumsalzes und des Dinatriumsalzes bei der jodometrischen Titration: WOROSHTZOW, *B.* **62**, 62; Ж. **61**, 488. — Dinatriumsalz: Wo.

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{12}H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ (E I 66). *B.* Aus β-Naphthylacetat und 1 Mol Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 527; *C.* **1928** II, 45). — $NaC_{12}H_9O_5S$. Schwer löslich in Kochsalzlösung.

3-Chlor-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_4ClS$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dichlor-naphthol-(2) mit verd. Kaliumsulfit-Lösung auf 120° (MARSCHALK, *Bl.* [4] 45, 661). — Liefert beim Erhitzen mit 45—50%iger Schwefelsäure 3-Chlor-naphthol-(2). — Kaliumsalz. Löslich in Wasser.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_4S$, Formel II (H 282). *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-naphthol-(2) mit verd. Kaliumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 120° (MARSCHALK, *Bl.* [4] 45, 658). Neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen von 1.3-Dichlor-naphthol-(2) mit 10%iger Kaliumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 170° (MA., *Bl.* [4] 45, 661). Aus diazotierter 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) durch Zusatz von 10%iger Natriumsulfid-Lösung zu einer eiskalten natronalkalischen Lösung (MA., *Bl.* [4] 45, 659) oder durch Kochen mit absol. Alkohol (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 97 T; *C.* **1923** I, 1627). — Unlöslich in Alkohol (MA.). — Liefert bei mehrtägiger Einw. von 10 Tln. Chlorsulfonsäure und nachfolgender Umsetzung mit Anilin Naphthol-(2)-disulfonsaure-(4.x)-dianilid (Syst. Nr. 1665) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 89). Überführung in Azofarbstoffe: Mo., J.; I. G. Farbenind., D.R.P. 475686; *C.* **1929** II, 222; *Frdl.* **16**, 969. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (Mo., J.).

I. (SO₃H, OH, Cl) II. (OH, SO₃H) III. (X, OH, SO₃H) IV. (OH, SO₃H) V. (HO₃S, OH)

6-Chlor-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_4ClS$, Formel III (X = Cl). *B.* Beim Kochen von diazotierter 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsaure-(4) mit Kupfer(I)-chlorid in konz. Salzsäure (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1048). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure bei 40—55° 6-Chlor-naphthol-(2).

6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_7O_6NS$, Formel III ($X = NO_2$). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 6-Nitro-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit Alkohol in Gegenwart von wenig Kupfer(I)-oxyd (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1043). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, 4-Nitro-phthalsäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer ca. 20%iger Salzsäure 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4). — $NaC_{10}H_6O_6NS$ + aq. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt auf dem Wasserbad im Krystallwasser. Wird bei allmählichem Trocknen bei 150° wasserfrei.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_4S$, Formel IV (H 282). Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure je nach den Mengenverhaltnissen Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5) oder deren Dichlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 85, 88).

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{13}H_{12}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 85). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° oder bei 18-stdg. Einw. von 10 Tln. Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-chlorid; bei mehrtägigem Stehenlassen mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure entsteht Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid.

Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 101° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 86). — Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5).

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Schaeffersche Säure $C_{10}H_8O_4S$, Formel V auf S. 161 (H 282; E I 66). *Darst.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 144 g β-Naphthol mit 250 g konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbad, Eingießen des Reaktionsgemisches in 1 Liter Wasser und weiteres 1-stdg. Erhitzen auf 95—100°, neben wenig Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 185). Zur Darstellung durch Sulfurierung von β-Naphthol mit konz. Schwefelsäure vgl. a. FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 26 T, 27 T. Durch tropfenweise Zugabe von 82 g (ca. 1 Mol) Chlorsulfonsäure zu einer Suspension von 100 g β-Naphthol in 100 cm^3 Tetrachloräthan und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 197). — Über die Trennung von anderen β-Naphtholsulfonsäuren vgl. FO., KEY.; F.-D., BL. — Adsorption des Natriumsalzes aus wäßr. Lösung durch verschiedene aktive Kohlen bei 20—25°: WATERMAN, GROOT, VAN TUSSENBROEK, *Koll.-Z.* **48**, 149; *C.* **1929** II, 976.

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) gibt in essigsaurer Lösung mit 1 Mol Brom (vgl. H 282) 1-Brom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), mit 2 Mol Brom 1.x-Dibrom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 163) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177); die von ARMSTRONG, GRAHAM (*Soc.* **39** [1881], 136) beschriebene Bildung einer gelben Verbindung $C_{10}H_4O_6BrSK$ (H 282) bei der Einw. von 4 Mol Brom konnte nicht bestätigt werden und ist wohl auf Beimengung von α-Naphtholsulfonsäuren zurückzuführen (H., *Z. ang. Ch.* **41**, 173). Gibt beim Erwärmen mit 4 Tln. Fluorsulfonsäure auf ca. 85° Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-difluorid(?) (S. 165) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 11, 78; vgl. POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 204). Liefert beim Behandeln mit 3 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6) (PO., GEBAUER-FÜLNEGG, BL.-H., *M.* **53/54**, 88), mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid (ST., *J. pr.* [2] **117**, 76; PO., BL.-H., *M.* **49**, 204, 207). Über Bildung von Farbstoffen durch Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin und mit p-Nitroso-diäthylanilin in saurer Lösung vgl. COBENZL, *Öst. Chemiker-Ztg.* **28**, 28; *C.* **1925** I, 1739; TURSKI, Mitarb., *Roczniki Chem.* **6**, 748; *C.* **1927** I, 3007; vgl. a. STEBBINS, *B.* **13** [1880], 2179; Höchster Farbw., Patentanmeldung F 4666 [1890]; *Frdl.* **2**. 166. Kondensation mit „p-Phenylendiamin-thiosulfonsäure" (Syst. Nr. 1854) in siedender Natriumdisulfit-Lösung: I. G. Farbenind., D. R. P. 485435; *C.* **1930** I, 2312; *Frdl.* **16**, 489. Potentiometrische Bestimmung des Endpunkts der Kupplung mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1): MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 64.

Zur Anwendung bei der Darstellung von Azofarbstoffen vgl. MORGAN, MOSS, *J. Soc. chem. Ind.* **42** [1923], 462 T; CROSSLEY, RESENVELT, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793; AGFA, D.R.P. 368958; *C.* **1923** IV, 291; *Frdl.* **14**, 980; I. G. Farbenind., D.R.P. 476079, 479997; *Frdl.* **16**, 968, 970. Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168. Überführung in gerbend wirkende Produkte durch Erhitzen mit Schwefel und konz. Schwefelsaure: HASSLER, D.R.P. 410973; *C.* **1925** I, 2599; *Frdl.* **15**, 1291; durch Kondensation mit Formaldehyd: Chem. Fabr. Worms, D. R. P. 382905; *Frdl.* **14**, 575; BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 583. — Mikrochemischer Nachweis in Form verschiedener Salze: GARNER, *J. Soc. Dyers Col.* **43**, 13; *C.* **1927** I, 1190.

Ammoniumsalz (vgl. H 283). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Natriumsalz $NaC_{10}H_7O_4S + 2H_2O$ (vgl. H 283; E I 67). Zur Zusammensetzung vgl. EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 240. 100 Tle. Wasser lösen bei 80° 30,1, bei 14° 1,73, bei 11,5° 1,45 Tle. Salz (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 27 T). — Kupfer(II)-salz $Cu(C_{10}H_7O_4S)_2$ + ca. 7 H_2O. Hellblaue Tafeln. Färbt sich beim Erhitzen auf 130° rotbraun unter geringer Zersetzung und Abgabe von Wasser (E., PF., *Helv.* 8, 230, 240). 1 Liter gesättigter wäßriger Lösung enthält bei 20° 12,485 g wasserfreies Salz. — Magnesiumsalz $Mg(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Wird bei 130° wasserfrei. 1 Liter gesattigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 9,64 g wasserfreies Salz (E., PF., *Helv.* 8, 230, 239). — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_7O_4S)_2 + 5H_2O$ (H 283). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 3,34 Tle. (F., K.). — Strontiumsalz $Sr(C_{10}H_7O_4S)_2 + 6H_2O$. Prismen. Wird bei 130° wasserfrei. 1 Liter gesattigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 11,112 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Bariumsalz $Ba(C_{10}H_7O_4S)_2 + 6H_2O$ (H 283). Blättchen. Wird bei 135° wasserfrei. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 17,42 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Zinksalz $Zn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Gibt bei 130° ca. 6 Mol, bei 170° alles Krystallwasser ab. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 8,740 g wasserfreies Salz. — Cadmiumsalz $Cd(C_{10}H_7O_4S)_2$ + ca. 7 H_2O. Blättchen. Wird bei 130° wasserfrei. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 16,51 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Bleisalz $Pb(C_{10}H_7O_4S)_2 + 6H_2O$ (H 283). 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 18,14 g wasserfreies Salz. — Mangan(II)-salz $Mn(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8H_2O$. Blättchen. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 12 g wasserfreies Salz

(E., Pf.). — Kobalt(II)-salz $Co(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8 H_2O$. Rosa Krystalle. Gibt bei 135° ca. 6 Mol, bei 170° alles Krystallwasser ab und wird dabei mattviolett. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 5,004 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Nickel(II)-salz $Ni(C_{10}H_7O_4S)_2 + 8 H_2O$. Grüne Krystalle. Gibt bei 130° ca. 4 Mol, bei 170° ca. 6 Mol Wasser ab und wird dabei fast farblos. 1 Liter gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 5,29 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Durch etwa 8-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 209). — Gibt bei der Einw. von 4 Mol Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid (S. 164).

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{12}H_9O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) mit ca. 1 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 210; Heller, *J. pr.* [2] **121**, 196) oder besser mit überschüssigem Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel (P., B.-H.). — Prismen (aus Chloroform oder Benzin). F: 103° (P., B.-H.), 107° (He.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzin (P., B.-H.).

1-Brom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_4BrS$, Formel I (H 284). *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und ca. 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (Heller, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). — $NaC_{10}H_6O_4BrS$. Schwach graubraune Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Eisessig.

1.x-Dibrom-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_6O_4Br_2S = HO \cdot C_{10}H_4Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und ca. 2 Mol Brom in essigsaurer Lösung (Heller, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). — $NaC_{10}H_5O_4Br_2S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), F-Säure $C_{10}H_8O_4S$, Formel II (H 285; E I 67). Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure (vgl. H 286) Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7)-dichlorid (Pollak, Gebauer-Fülnegg, Blumenstock-Halward, *M.* **53/54**, 87). — Zur Anwendung bei der Darstellung von Azofarbstoffen vgl. Crossley, Resenvelt, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793; Bayer & Co., D.R.P. 411467; *C.* **1925** I, 2660; *Frdl.* **15**, 524.

I. (Br; ·OH; HO_3S·) II. (HO_3S·; ·OH) III. (HO_3S; ·OH) IV. (HO_3S·; N; SO_3H)

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), Croceinsäure $C_{10}H_8O_4S$, Formel III (H 286; E I 67). Zur Bildung bei der Sulfurierung von β-Naphthol mit konz. Schwefelsäure und zur Trennung von gleichzeitig entstehender Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (vgl. H 286) vgl. Forster, Keyworth, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 26 T. — Ist nicht in freiem Zustand bekannt; zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung in β-Naphthol und Schwefelsäure (F., K.). — Liefert bei der Einw. von 10 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-dichlorid (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 203, 207). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Na_2SO_3-Lösung [Benzo-1′.2′:3.4-carbazol]-disulfonsäure-(9.3′) (Formel IV; Syst. Nr. 3378) (Bucherer, Zimmermann, *J. pr.* [2] **103**, 294). — Über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. Crossley, Resenvelt, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793; I. G. Farbenind., D.R.P. 476079; *Frdl.* **16**, 970. — $Na_2C_{10}H_6O_4S + 2C_2H_6O$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (F., K.). — Die sauren und neutralen Calciumsalze und Bariumsalze sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (Forster, Keyworth).

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid $C_{12}H_9O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Acetanhydrid und Natriumacetat und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 210). — F: 129°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin.

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid, Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Carbäthoxy-β-naphthol durch mehrstündige Einw. von 3—10 Tln. Chlorsulfonsäure (Gebauer-Fülnegg, Schlesinger, *B.* **61**, 783). Durch Umsetzung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 212). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 118° (P., B.-H.; G.-F., Sch.).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) mit 5 Tln. Chlorsulfonsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 88). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird die 1-ständige Sulfogruppe abgespalten. — $K_2C_{10}H_6O_7S_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{10}H_5O_7S_2)_2$.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2 = HO{\cdot}C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Eintragen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) in 10 Tle. Chlorsulfonsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 83, 85). Neben überwiegenden Mengen Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid beim Behandeln von β-Naphthol mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure unterhalb 35° (P., G.-F., B.-H., *M.* **49**, 198). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 177°. Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, hochsiedendem Benzin und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser (P., G.-F., B.-H., *M.* **49**, 198). — Liefert beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 130—140° Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid. Wird bei längerem Kochen mit Wasser verseift (P., G.-F., B.-H., *M.* **49**, 198). Geht beim Kochen mit Salzsäure in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) über (P., G.-F., B.-H., *M.* **53/54**, 86).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VI. *B.* Bei der Einw. von 3 Tln. Chlorsulfonsäure auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 88). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird die 1-ständige Sulfogruppe abgespalten. — $K_2C_{10}H_6O_7S_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{10}H_5O_7S_2)_2$.

SO_3H ·OH HO_3S — V. | SO_3H ·OH HO_3S· — VI. | SO_3H HO_3S· ·OH — VII. | ·OH HO_3S· ·SO_3H — VIII.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2 = HO{\cdot}C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Bildung aus β-Naphthol s. o. bei Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid. Entsteht ferner beim Eintragen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 204, 207) oder Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 76; P., B.-H.) in 10 Tle. Chlorsulfonsäure. — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff), Krystalle (aus Benzin). F: 111° (P., GEBAUER-FÜLNEGG, B.-H., *M.* **49**, 198; P., B.-H.), 112—113° (ST.). Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, hochsiedendem Benzin und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser (P., G.-F., B.-H.); in der Kälte leicht oder ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Benzin (ST.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser verseift (P., G.-F., B.-H.). Liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid (P., G.-F., B.-H., *M.* **49**, 200; P., B.-H., *M.* **49**, 204). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr entsteht Perchlornaphthalin (P., G.-F., B.-H., *M.* **49**, 199).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VII (H 288). — $K_2C_{10}H_6O_7S_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 88). — $Ba_3(C_{10}H_5O_7S_2)_2$.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7)-dichlorid $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2 = HO{\cdot}C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit überschüssiger Chlorsulfonsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 87). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 169°.

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), R-Säure $C_{10}H_8O_7S_2$, Formel VIII (H 288; E I 67). Zur Darstellung aus β-Naphthol und konz. Schwefelsäure und zur Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch (H 288) vgl. FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 28 T; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 183, 185, 188. — Fluorescenz der festen Substanz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004; Fluorescenz einer wäßr. Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung bei p_H 1,0—13,0: DESHA, SHERRILL, HARRISON, *Am. Soc.* **48**, 1495. — Bei der Einw. von Brom auf das Natriumsalz in essigsaurer Lösung entstehen nicht näher untersuchte Mono- und Dibromderivate (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). Das Natriumsalz liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf ca. 120° geringe Mengen Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trifluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 80). Gibt bei 12-stdg. Stehenlassen mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 200). Zur Überführung in 2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) durch Alkalischmelze (H 289) vgl. SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2852; FIESER, MARTIN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1848. — Zur Verwendung bei der Herstellung

von Azofarbstoffen vgl. noch v. WEINBERG, *B.* **54**, 2170; CROSSLEY, RESENVELT, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793; BAYER & Co., D.R.P. 411467; *C.* **1925** I, 2660; *Frdl.* **15**, 523; I. G. Farbenind., D.R.P. 487972; *Frdl.* **16**, 1013. Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

Eine Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in konz. Schwefelsäure gibt mit Aldehyden und (nach Oxydation mit Brom) mit mehrwertigen Alkoholen intensive Färbungen (THOMAS, MICSA, *Bulet. Cluj* **2**, 222; *C.* **1925** I, 136).

Aluminiumsalz („Alumnol") (H 289). Leicht löslich in kaltem Wasser und in Glycerin, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung fluoresciert blau und gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbung (Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 22). Nachweis in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 292, 301. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch, 5. Ausgabe, S. 22.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-difluorid (?) [1] $C_{10}H_6O_5F_2S_2$ = HO · $C_{10}H_5(SO_2F)_2$. Zur Konstitution vgl. STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 11. — *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure auf β-Naphthol bei Zimmertemperatur oder auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) bei ca. 85° (ST., *J. pr.* [2] **117**, 78). — Krystalle (aus Benzin). F: 108—109,5°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Benzin, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf ca. 115° geringe Mengen Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trifluorid (S. 166). — $NH_4C_{10}H_5O_5F_2S_2$. Gelblich.

Naphthol-(2)-sulfonsäureester des Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-difluorids (?) $C_{20}H_{12}O_8F_2S_3$ = HO · $C_{10}H_6$ · SO_2 · O · $C_{10}H_5(SO_2F)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure auf β-Naphthol bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 11, 78). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 265° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine orangerote Färbung.

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-dichlorid, Carbäthoxy-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-dichlorid $C_{13}H_{10}O_7Cl_2S_2$ = C_2H_5 · O_2C · O · $C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsaure-(3.6) mit Chlorameisensäureäthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 209). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 125°.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6.)-bis-dimethylamid (?) $C_{14}H_{18}O_5N_2S_2$ = HO · $C_{10}H_5[SO_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-difluorid (?) und Dimethylamin in Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160,5°.

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), G-Säure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (H 290; E I 67). Zur Darstellung aus β-Naphthol und konz. Schwefelsäure und zur Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch (H 290) vgl. FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 27 T; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 185, 188. — Das Natriumsalz gibt mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung das Natriumsalz einer nicht näher beschriebenen Tribrom-naphthol-(2)-monosulfonsäure (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). Das Natriumsalz liefert bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf ca. 120° Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-difluorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 79). Potentiometrische Bestimmung des Endpunkts der Kupplung mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1): MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 65. — Zur Anwendung bei der Darstellung von Azofarbstoffen vgl. CROSSLEY, RESENVELT, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793. Über die Bildung von Farbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Wolle oder Seide vgl. GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 453; *C.* **1925** I, 168.

SO_3H · OH · HO_3S

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-difluorid $C_{10}H_6O_5F_2S_2$ = HO · $C_{10}H_5(SO_2F)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf ca. 120° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 79). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Äther + Benzin). F: 175—176°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Benzin. Die Lösungen sind mehr oder weniger gelb. Wird durch Kaliumcarbonat-Lösung intensiv gelb gefärbt; gibt mit methylalkoholischer Kalilauge eine intensiv gelbe, fluorescierende Lösung, die sich allmählich trübt. — Färbt Wolle aus wäßrig-alkoholischer Lösung intensiv gelb. — $NH_4C_{10}H_5O_5F_2S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Äther). Färbt sich beim Erwärmen dunkelorange, wird bei 190—200° farblos und schmilzt nicht bis 240°.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-dichlorid $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2$ = HO · $C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Behandeln von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure (POLLAK, BLUMEN-

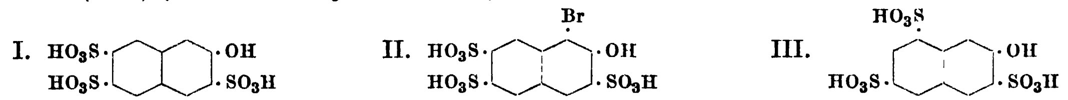
---

[1]) Nach POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD (*M.* **49**, 204) ist die Formulierung als Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-difluorid nicht ausgeschlossen.

STOCK-HALWARD, *M.* **49**, 203, 207). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 161—162°. Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. — Ist gegen Wasser sehr beständig.

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)-dichlorid, Carbäthoxy-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-dichlorid $C_{13}H_{10}O_7Cl_2S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) in 50%iger Kalilauge mit Chlorameisensäureäthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid auf 130° (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 208). — Krystalle (aus Chloroform + Schwefelkohlenstoff). F: 131°. Leicht löslich in Chloroform.

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.7), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, Formel I (H 291). Gibt mit 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung 1-Brom-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177).



1-Brom-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) $C_{10}H_7O_{10}BrS_3$, Formel II. *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) und 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 177). — Gibt mit Eisenchlorid in saurer Lösung eine blaue Färbung. Gibt ein schwer lösliches p-Toluidinsalz. Reagiert nicht mit Diazoniumverbindungen. — $Na_3C_{10}H_4O_{10}BrS_3$. Krystalle (aus Wasser).

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, Formel III (H 291; E I 68). Gibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 130° Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 200). — Zur Anwendung bei der Darstellung von Azofarbstoffen vgl. CROSSLEY, RESENVELT, *Ind. eng. Chem.* **16**, 271; *C.* **1924** II, 1793.

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Carbäthoxy-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{13}H_{12}O_{12}S_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_3$. — Kaliumsalz $K_3C_{13}H_9O_{12}S_3$. *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) und Chlorameisensäureäthylester in konz. Kalilauge (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 128). Nadeln. Zeigt keinen Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht leicht, z. B. beim Trocknen oder beim Aufbewahren der wäßr. Lösung, wieder in Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) über.

Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trifluorid $C_{10}H_5O_7F_3S_3 = HO\cdot C_{10}H_4(SO_2F)_3$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von überschüssiger Fluorsulfonsäure auf das Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) oder auf Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-difluorid (?) bei ca. 120° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 11, 79, 80). — Wasserhaltige Krystalle (aus Äther + Benzin). Schmilzt wasserfrei bei 152,5—154°. — $NH_4C_{10}H_4O_7F_3S_3$. Gelb (aus Äther + Petroläther).

Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid $C_{10}H_5O_7Cl_3S_3 = HO\cdot C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure auf ca. 130°; entsteht ferner bei gleicher Behandlung von β-Naphthol, von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid und von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid und bei 12-stdg. Aufbewahren von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 200; P., B.-H., *M.* **49**, 204). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 196°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Essigester und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune, in wäßr. Lösung eine blauviolette Färbung. — Wird durch heißes Wasser, teilweise auch durch kaltes Aceton und kalten Alkohol, verseift (P., G.-F., B.-H.).

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid, Carbäthoxy-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trichlorid $C_{13}H_9O_9Cl_3S_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. *B.* Durch Erhitzen des Trikaliumsalzes der 2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8) (s. o.) mit Phosphorpentachlorid auf 130° (BLUMENSTOCK-HALWARD, JUSA, *M.* **50**, 129). — Prismen (aus Chloroform + Schwefelkohlenstoff). F: 195°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol. — Ziemlich beständig gegen heißes Wasser. Wird durch alkoholische oder heiße wäßrige Alkalilauge zu Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) verseift.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$.

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-methansulfonsäure $C_{12}H_{12}O_4S$, Formel IV. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von [2-Oxy-naphthyl-(1)]-methansulfonsäure (E I 68) mit Dimethylsulfat in überschüssiger Natronlauge (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2510, 2512). — $NaC_{12}H_{11}O_4S$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

2-Oxy-1-methyl-naphthalin-disulfonsäure-(6.1[1]), [2-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(1)]-methansulfonsäure $C_{11}H_{10}O_7S_2$, Formel V. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit 1 Mol Natriumsulfit und 1 Mol Formaldehyd in Wasser auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 87335; *Frdl.* 4, 98). — Gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung (B. & Co.). — Überführung in künstliche Gerbstoffe durch Kondensation mit Phenol-Formaldehyd-Harz oder mit 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon: Höchster Farbw., D.R.P. 426424; *C.* **1926** II, 1229; *Frdl.* **15**, 1292. Reagiert nicht mit Diazoverbindungen (B. & Co.). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — Bariumsalz. Nadeln (B. & Co.).

IV. $CH_2\cdot SO_3H$, $\cdot O\cdot CH_3$ V. $CH_2\cdot SO_3H$, $\cdot OH$, $HO_3S\cdot$ VI. $O_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CHX\cdot HC\cdot C_6H_3(SO_2)\cdot NO_2$

g) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

2-Oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x), [2-Benzyl-phenol]-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{12}O_4S$ = $HO\cdot C_{13}H_{10}\cdot SO_3H$ [H 292 als 2(oder 3)-Oxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(x) beschrieben]. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. BAYER & Co., D.R.P. 406532; *C.* **1925** I, 1807; *Frdl.* 14, 419; MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 733.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

Sulton der α'-Chlor-4.4'-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_{10}N_2ClS_2$, Formel VI (X = Cl), s. Syst. Nr. 2906.

Sulton der α'-Brom-4.4'-dinitro-α-oxy-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_{10}N_2BrS_2$, Formel VI (X = Br), s. Syst. Nr. 2906.

h) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

10-Brom-9-oxy-phenanthren-sulfonsäure-(2) bzw. **10-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2)** $C_{14}H_9O_4BrS$, Formel VII bzw. VIII. Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht sicher bewiesen. — *B.* Die Ketonform (S. 168) entsteht bei 12-stdg. Einw. von Bromwasser auf das Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) bei 30° (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1296). Das Kaliumsalz der Enolform (s. u.) bildet sich beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 9.10-Dibrom-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2) an der Luft auf 100—150° (H., *Soc.* **125**, 1297).

VII. HO Br, (?), $\cdot SO_3H$ VIII. $CO\cdot CHBr$, (?), $\cdot SO_3H$ IX. OH, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$

a) Enolform, 10-Brom-9-oxy-phenanthren-sulfonsäure-(2). Farbloses körniges Pulver. Die wäßr. Lösung gibt auf tropfenweisen Zusatz von Salzsäure eine farblose doppeltbrechende Gallerte (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1298). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid auf 135° 9.10-Dibrom-phenanthren-sulfonsäure-(2)-bromid (S. 110). — $NH_4C_{14}H_8O_4BrS$ (bei 100°). Farblos, amorph. Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — $NaC_{14}H_8O_4BrS$ (bei 100°). Bräunliches, amorphes, hygroskopisches Pulver. Leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz. — $KC_{14}H_8O_4BrS$ (bei 100°). Gelbes amorphes Pulver (aus Wasser). — $AgC_{14}H_8O_4BrS$. Gelblich, amorph. Leicht löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. Wird am Licht dunkel. — $Ba(C_{14}H_8O_4BrS)_2$. Braunes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(OH)C_{14}H_8O_4BrS$. Braunes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_{14}H_8O_4BrS)_2$. Gelblich, amorph. Löslich in verd. Salpetersäure. — $Pb_3(C_{14}H_8O_4BrS)_8$. Gelblich, amorph. Löslich in verd. Salpetersäure. — $Fe(C_{14}H_8O_4BrS)_3$. Farblos. Geht bei 115° in ein dunkelbraunes amorphes Pulver über.

b) Ketonform, 10-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren-sulfonsäure-(2). Blaues amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe (HENSTOCK, *Soc.* **125**, 1297). — Die freie Säure lagert sich innerhalb 24 Stdn. in die Enolform um; die Salze sind nur etwa 1 Stde. haltbar. — Die wäßr. Lösung färbt Baumwolle blau. — Bariumsalz. Dunkelgrünes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 250°. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung ist dunkelgrün, im durchfallenden Licht purpurrot.

i) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

Oxy-dekacyclen-disulfonsäure $C_{36}H_{18}O_7S_2$, Formel IX auf S. 167. *B.* Beim Erhitzen von symm. Dekacyclen-trisulfonsäure (S. 129) mit 30 g Natriumhydroxyd und 20 cm³ Wasser auf 140—210°, neben Dioxy-dekacyclen-sulfonsäure (S. 176) (DZIEWONSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 174; *C.* **1926** I, 656). — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° in Oxy-dekacyclen (E II **6**, 741) über. — $Na_2C_{36}H_{16}O_7S_2$. Dunkelgrünes, fast schwarzes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz.

[FRÖLICH]

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. *Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)* $C_6H_6O_2$.

1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, Formel I (H 295; E I 69). Zur Konstitution vgl. E I 69. — *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Jod, neben Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) (AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 240; *Bl.* [4] **29**, 991; vgl. a. RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Bei Einw. von hochprozentigem Wasserstoffperoxyd auf Benzolsulfonsäureanhydrid in Eisessig, neben anderen Produkten (FICHTER, STOCKER, *Helv.* **7**, 1073). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Benzolsulfonsäure (F., ST., *Helv.* **7**, 1065) oder von Phenol-sulfonsäure-(4) (F., ST., *Helv.* **7**, 1067). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Sulfamidsäure auf 170—180° (QUILICO, *G.* **57**, 798). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation Fumarsäure, Kohlendioxyd und Schwefelsäure (F., ST., *Helv.* **7**, 1067). Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von Chlor Tetrachlor-o-chinon (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 313). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_5O_5S$. Schuppen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 260° (Zers.) (Q.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $(NH_4)_6[Be_3(C_6H_3O_5S)_4] + 8H_2O$. Tafeln (ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* **440**, 166). — Bariumsalze: $Ba(C_6H_5O_5S)_2 + 4H_2O$ (E I 69; vgl. H 295). Vgl. dazu AU., V. — $Ba_3(C_6H_3O_5S)_2 + 4H_2O$. Sehr beständig an der Luft (AU., V.). — $Ba[Be_2(C_6H_3O_5S)_2]$(?). Pulver. Leicht löslich in Wasser (R., L.). — Komplexe Wismut-Alkali-Salze: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 413778; *C.* **1925** II, 610; *Frdl.* **15**, 1571.

I. (OH; ·OH; SO_3H) II. ($O·CH_3$; ·OH; SO_3H) III. (OH; ·OH; HO_3S·; ·SO_3H)

2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), höherschmelzende Guajacolsulfonsäure $C_7H_8O_5S$, Formel II (H 295; E I 69). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-guajacol mit Natriumsulfit auf 175—180° (TURSKI, PIOTROWSKI, WINAWER, *Przem. chem.* **11**, 370; *C.* **1927** II, 809). — Reduziert Silbernitrat in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen.

Kaliumguajacolsulfonat, Thiocol (H 295; E I 69). Zur Darstellung vgl. ANGELONI, *Boll. chim.-farm.* **63**, 529; *C.* **1924** II, 2331. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 214. Verwendung als Substrat bei der Bestimmung von Blutesterase: BACH, ZUBKOWA, *Bio. Z.* **125**, 290. Pharmakologisches Verhalten: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 625. Über die therapeutische Wirksamkeit vgl. ferner HÄRTEL, *Z. med. Ch.* **6**, 28; *C.* **1928** II, 689. Nachweis durch Kuppeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin und spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Azoverbindung: PALKIN, WALES, *Am.*

Soc. **46**, 1490; W., P., *Am. Soc.* 48, 812. Nachweis neben Phenolen: ROJAHN, STRUFFMANN, *Apoth.-Ztg.* **42** [1927], 258; neben Säuren: Ro., STR., *Ar.* **1927**, 292. Über Nachweis und Bestimmung vgl. ferner PALKIN, *Ind. eng. Chem.* **10** [1918], 610; Ro., STR., *Apoth.-Ztg.* **42**, 305; RUPP, *Apoth.-Ztg.* **43** [1928], 74; BÜMMING, *Ar.* **1926**, 463; Nachweis und Bestimmung in Hustensäften: Ro., STR., *Apoth.-Ztg.* **41** [1926], 373, 399, 620; OPIEŃSKA-BLAUTHOWA, *C.* **1929** II, 2233. Colorimetrische Bestimmung in Säften auf Grund der Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure: RUPP, v. BRIXEN, *Ar.* **1926**, 706. Verwendung beim Nachweis von Methanol an Stelle von Guajacol: MATTHES, *Pharm. Ztg.* **71** [1926], 1508; *Apoth.-Ztg.* **44** [1929], 730.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (H 296; E I 69). *B.* Man erwärmt Veratrol mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (vgl. H 296) (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 172). Zur Bildung aus dem Kaliumsalz der Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) und Methyljodid (H 296; E I 69) vgl. QUILICO, *G.* **57**, 798.

Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_4ClS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ (H 297; E I 69). *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100—120° (QUILICO, *G.* **57**, 799). Zur Darstellung aus dem Kaliumsalz der Säure durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid (H 297) vgl. FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 172. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Äther entsteht 3.4-Dimethoxy-phenylmercaptan (F., K., St.).

E I 69, Z. 31—32 v. o. nach „5-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid" füge ein „und geringe Mengen 3(?)-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid [als 3(?)-Amino-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4) nachgewiesen]".

1.2-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(3.5), Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_6O_8S_2$, Formel III (H 297; E I 69). *B.* Bei der Sulfurierung von Brenzcatechin mit konz. Schwefelsäure (vgl. H 297), neben Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) (AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 240; *Bl.* [4] **29**, 991). Aus Brenzcatechin und Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 112). — Überführung in Antimon-Komplexsalze: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 423133; *Frdl.* **15**, 1590; in andere Metall- oder Metalloid-Komplexverbindungen: I. G. Farbenind., D. R. P. 488800; *Frdl.* **16**, 2546. — Pharmakologisches Verhalten des Natriumsalzes und der Antimon-Komplexsalze (Antimosan, Neoantimosan, Fuadin, Stibophen und Heyden 781): E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 623; V. FISCHL, H. SCHLOSSBERGER, Handbuch der Chemotherapie [Leipzig 1934], S. 583ff; E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical Technology, Bd. II [New York 1948], S. 66.

Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid $C_6H_4O_6Cl_2S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Chlorsulfonsäure auf 110° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 112). — Krystalle (aus Benzin). F: 149—150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin und Benzol. Löst sich in kaltem Wasser unter Verseifung.

Neutrales Sulfat des Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5)-dichlorids $C_6H_2O_8Cl_2S_3 = O_2S{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 113). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 143°. Schwer löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther, leicht in Aceton. — Wird durch siedendes Wasser verseift.

2. *Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)* $C_6H_6O_2$.

1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Resorcin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, Formel IV auf S. 170 (H 298; E I 70). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Resorcin mit Sulfamidsäure auf 180° (QUILICO, *G.* **57**, 799). — Liefert beim Schütteln mit überschüssigem Brom in Wasser 2.4.6-Tribrom-resorcin (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 309). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_5O_5S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (Q.). Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Als Resorcin-sulfonsäure-(4) betrachten BUCHERER, HOFFMANN (*J. pr.* [2] **121**, 114, 136) auch die E II **6**, 812 abgehandelte Verbindung $C_6H_8O_5S$.

Resorcin-sulfonsäure-(4)-bis-schwefligsäureester $C_6H_6O_9S_3 = (HO_2S \cdot O)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. Als Trinatriumsalz dieser Säure betrachten BUCHERER, HOFFMANN (*J. pr.* [2] **121**, 114) eine E II **6**, 812 abgehandelte Verbindung $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$.

1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), Resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_6O_8S_2$, Formel V auf S. 170 (H 299; E I 70). *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Resorcin in trockenem Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 505). Das Ammoniumsalz erhält man bei 2-stdg. Erhitzen von Resorcin mit Sulfamidsäure auf 180° (QUILICO, *G.* **57**, 800). — Mercurierung: I. G. Farbenind., D. R. P. 469655; *Frdl.* **16**, 2582. —

Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_6H_4O_8S_2$ (bei 130° getrocknet). Rosa Krystalle. Verkohlt bei 305° (Q.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Natriumsalz $Na_2C_6H_4O_8S_2$ (bei 150° getrocknet). Rosa Schuppen. Leicht löslich in Wasser (Q.). Eisenchlorid färbt rubinrot.

Resorcin-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_6H_4O_6Cl_2S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Eintragen von Resorcin in überschüssige Chlorsulfonsäure (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 506). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 178—179°. Leicht löslich in Äther, sehr schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton unter Verseifung. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefrote Färbung. — Verwittert bei längerem Aufbewahren an der Luft unter Rotfärbung. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° 4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid. Liefert bei der Kalischmelze bei 250—280° geringe Mengen Phloroglucin.

Resorcin-disulfonsäure-(4.6)-diamid $C_6H_8O_6N_2S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Dichlorids mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 508). — Bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in Wasser, heißer konzentrierter Salzsäure und heißer Kalilauge, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung.

IV. OH, OH, SO_3H V. OH, HO_3S, OH, SO_3H VI. OH, Cl, ClO_2S, OH, SO_2Cl VII. OH, ClO_2S, Cl, OH, SO_2Cl

2-Chlor-resorcin-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6)-dichlorid $C_6H_3O_6Cl_3S_2$, Formel VI oder VII. *B.* Durch Erhitzen von Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6)-dichlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 145° oder mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 555). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 187—189°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer löslich oder unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — Wird beim Aufbewahren oder Kochen mit Wasser verseift. Bei langem Kochen mit Salzsäure wird Schwefelsäure abgespalten.

Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid $C_6H_3O_8Cl_3S_3$, Formel VIII. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Resorcin mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 110° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 510). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 168°. Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in anderen indifferenten Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Wasser unter Verseifung. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° 4.5.6-Trichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)(?)-dichlorid (S. 114).

3. *Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)* $C_6H_6O_2$.

1.4-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(2), Hydrochinonsulfonsäure $C_6H_6O_5S$, Formel IX (H 300; E I 70). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Hydrochinon mit Sulfamidsäure auf 180° (QUILICO, *G.* **57**, 801). — Die wäßr. Lösung fluoresciert in Gegenwart von Natriumsulfit blau, in Gegenwart von Natriumsulfit und Soda violett (LUMIÈRE, LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **37**, 702). Einfluß auf die Lichtbeständigkeit von Färbungen auf Wolle: GILLET, GIOT, *C. r.* **176**, 1559. — Beim Leiten von Chlor in die Lösung von Hydrochinonsulfonsäure in Eisessig entsteht neben anderen Produkten Tetrachlor-p-chinon (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 313). Liefert beim Schütteln mit überschüssigem Brom in schwefelsaurer Lösung 2.3.5-Tribromhydrochinon (D., BH., *Am. Soc.* **43**, 309). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_5O_5S$ (bei 130° getrocknet). Hellgraue Krystalle (aus Wasser). F: 200—205° (Q.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Natriumsalz (vgl. E I 71). Schuppen (Q.).

VIII. OH, ClO_2S, SO_2Cl, OH, SO_2Cl IX. OH, SO_3H, OH X. OH, SO_3H, HO_3S, OH XI. OH, ClO_2S, SO_2Cl, OH

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-disulfonsäure-(2.2' oder 3.3') $C_{12}H_{10}O_{10}S_3 = HO(HO_3S)C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot OH$. *B.* Bei Behandlung von 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 240). — Krystalle mit 8 H_2O (aus Wasser). F: 66—68°. Gibt im Vakuum über Schwefelsäure 5 Mol Wasser, den Rest bei 140—150° ab. Schmilzt wasserfrei bei 212—214°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich

in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine blutrote Färbung, die durch Alkohol nicht verändert wird. — Kaliumsalz $K_2C_{12}H_8O_{10}S_3$. Blättchen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Bariumsalz $Ba_3(C_{12}H_7O_{10}S_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — Bleisalz $PbC_{12}H_8O_{10}S_3 + 5H_2O$. Blättchen. Gibt 3 Mol Wasser bei 120° ab; zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

1.4 - Dioxy - benzol - disulfonsäure - (2.5), Hydrochinon - disulfonsäure - (2.5) $C_6H_6O_8S_2$, Formel X. Diese Konstitution kommt vermutlich der 1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(x.x) von GRAEBE, β-Hydrochinondisulfonsäure (H 300; E I 71) zu (GARREAU, *C. r.* **204** [1937], 693; *A. ch.* [11] **10** [1938], 508; vgl. dazu auch QUILICO, *G.* **57**, 801; GEBAUER-FÜLNEGG, NEUMANN, *M.* **50**, 236; LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1865 Anm. 10). — Kaliumsalz (vgl. H 301). Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Intensität der Fluorescenz: DESHA, SHERRILL, HARRISON, *Am. Soc.* **48**, 1497, 1498.

1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(2.5)-dichlorid, Hydrochinon-disulfonsäure-(2.5)-dichlorid $C_6H_4O_6Cl_2S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* In geringer Menge neben Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid (s. u.) beim Erhitzen von Hydrochinon mit Chlorsulfonsäure auf 80° (LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1867). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf ca. 100° 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol.

1.4-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid, Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid $C_6H_4O_6Cl_2S_2$, Formel XI. Die Konstitution ist nicht eindeutig bewiesen. — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 113—114° (LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1866). Ziemlich leicht löslich in Äther, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Äther 2.6-Dimercapto-hydrochinon. Gibt bei 140° im Rohr mit Phosphorpentachlorid Hexachlorbenzol, mit Thionylchlorid Tetrachlor-p-chinon. Mit überschüssigem Anilin in Äther erhält man Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid und Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dianilid (Syst. Nr. 1665).

Hydrochinondiacetat - disulfonsäure - (2.6) - dichlorid $C_{10}H_8O_8Cl_2S_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid und überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbad (LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1870). — Krystalle (aus Benzin). F: 139—142°. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Alkohol 2.5-Diacetoxy-1.3-dimercapto-benzol.

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. *Sulfonsäuren des 2.5-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2$.

4.4′- Dioxy - 2.2′- dimethyl - diphenylsulfon - disulfonsäure - (x.x′), α-m-Oxytolylsulfondisulfonsäure-(x.x′) $C_{14}H_{14}O_{10}S_3$, Formel XII. *B.* Beim Auflösen von 4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-diphenylsulfon in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 226). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 65—66°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Aceton und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Gibt mit Bromwasser einen amorphen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung, die durch Alkohol dunkler wird. — Kaliumsalz $K_2C_{14}H_{12}O_{10}S_3 + 4H_2O$. Blättchen. — Bariumsalz $Ba_3(C_{14}H_{11}O_{10}S_3)_2 + 19H_2O$. Nadeln. Gibt bei 140—150° 17 H_2O ab. Leicht löslich in heißem Wasser. — Bleisalz $Pb_3(C_{14}H_{11}O_{10}S_3)_2 + 16H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

2. *Sulfonsäuren des 3.4-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2$.

3.4 - Dioxy - toluol - sulfonsäure - (6) $C_7H_8O_5S$, Formel XIII. Diese Konstitution kommt der 3.4-Dioxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure, Homobrenzcatechinsulfonsäure (H 302) zu (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 652).

XII: $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$, $(SO_3H)_2$ — XIII: $HO_3S\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ — XIV: $HO_3S\cdot C_6H(CH_3)(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ — XV: $HO\cdot C_6H_3\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$, $(SO_3H)_2$

XII. XIII. XIV. XV.

3.4-Dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6), Homoveratrol - sulfonsäure - (6) $C_9H_{12}O_5S = CH_3\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot SO_3H$. Diese Konstitution kommt der 3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure, Homoveratrolsulfonsäure (H 302) zu (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 652).

3.4-Dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid, Homoveratrol-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_9H_{11}O_4ClS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Chlorsulfonsäure und Phosphorpentachlorid auf Homoveratrol in Chloroform (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1977). — Tafeln (aus Petroläther). F: 75°. — Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) unterhalb 10° 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid.

3.4-Dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-amid, Homoveratrol-sulfonsäure-(6)-amid $C_9H_{13}O_4NS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (E I 71). F: 193—194° (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1977).

5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6), 5-Nitro-homoveratrol-sulfonsäure-(6) $C_9H_{11}O_7NS$, Formel XIV auf S. 171. *B.* Aus dem Chlorid durch Behandeln mit Kalilauge (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1977). — Gibt bei der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in schwefelsaurer Lösung 5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol und geringe Mengen 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol. — Kaliumsalz. Tafeln.

5-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid, 5-Nitro-homoveratrol-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_9H_{10}O_6NClS = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) auf 3.4-Dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-chlorid unterhalb 10° (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1977). — Prismen (aus Benzol). F: 140—141°.

6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon-disulfonsäure-(x.x') $C_{13}H_{12}O_{10}S_3$, Formel XV auf S. 171. *B.* Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur auf 6.4'-Dioxy-3-methyl-diphenylsulfon (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 282). — Bariumsalz $Ba_2C_{13}H_8O_{10}S_3 + 7H_2O$. Prismen. Schwer löslich. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet.

2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon-disulfonsäure-(x.x'), β-m-Oxytolylsulfon-disulfonsäure-(x.x') $C_{14}H_{14}O_{10}S_3$, Formel XVI. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethyl-diphenylsulfon (?) (E II **6**, 874) und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] **121**, 231). — Blättchen mit 4,5 H_2O. F: 139—140°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung, die auf Zusatz von Alkohol nicht verschwindet. — Kaliumsalz $K_4C_{14}H_{10}O_{10}S_3 + 4,5 H_2O$. Nadeln.

3. *Sulfonsäuren des 3.5-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2$.

3.5-Dioxy-toluol-disulfonsäure-(2.4 oder 2.6), Orcindisulfonsäure $C_7H_8O_8S_2$, Formel XVII oder XVIII (H 302). Liefert mit der berechneten Menge Brom in Wasser 2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-toluol, mit überschüssigem Brom 2.4.4.6.6-Pentabrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (E II **7**, 546) (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 309).

XVI. $H_3C \cdot C_6H_2(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CH_3$, $(SO_3H)_2$

XVII. CH_3, SO_3H, OH, HO, SO_3H

XVIII. CH_3, HO_3S, SO_3H, HO, OH

3. **Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen** $C_9H_{12}O_2$.

Sulfonsäuren des 3.4-Dioxy-1-propyl-benzols $C_9H_{12}O_2$.

4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_{14}O_5S = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Behandlung von 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit konz. Schwefelsäure (RIEDEL-DE HAËN, D.R.P. 487380; *C.* **1930** II, 985; *Frdl.* **16**, 2951). — Natriumsalz. F: 260—265°.

3-Oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_{14}O_5S = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Behandlung von 3-Oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol mit konz. Schwefelsäure (RIEDEL-DE HAËN, D.R.P. 487380; *C.* **1930** II, 985; *Frdl.* **16**, 2951). — Natriumsalz. F: 275—280°.

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. *Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2$.

1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, Formel I (H 303; E I 72). *B.* Bei der Reduktion des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von wenig Natriumcarbonat (FIESER, *Am. Soc.* **48**, 1104). — Normal-Redoxpotential ($p_H \leq 5$): 0,630 V (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879; F., *Am. Soc.* **48**, 1105).

1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_8S_2$, Formel II (H 303). Überführung in Komplexverbindungen mit Antimon: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 424952; *C.* **1926** II, 1988; *Frdl.* **15**, 1591; mit Wismut: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414854; *C.* **1925** II, 1226; *Frdl.* **15**, 1572.

OH; ·OH; SO_3H — I. OH; ·OH; HO_3S·; ·SO_3H — II. HO_3S; S·C_6H_4·CO_2H; ·OH; HO_3S· — III. HO_3S·; ·SO_3H; –S–; –CO·O–; (?) — IV.

2-Oxy-1-[2-carboxy-phenylmercapto]-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), S-[2-Oxy-6.8-disulfo-naphthyl-(1)]-thiosalicylsäure $C_{17}H_{12}O_9S_3$, Formel III. *B.* Aus dem Lacton (Formel IV; Syst. Nr. 2906) durch Einw. von alkoh. Kalilauge (SEN, SEN-GUPTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 276; *C.* **1929** II, 1004). — $K_4C_{17}H_8O_9S_3$.

2. *Sulfonsäuren des 1.5-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2$.

1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, Formel V (H 305). *B.* Beim Kochen von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Disulfit-Lösung, dann mit Alkali und schließlich mit Säure (BUCHERER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **103**, 301). — Graue Masse. — Mit diazotiertem p-Toluidin entsteht ein bläulichroter, in Wasser ziemlich schwer löslicher Farbstoff. — Natriumsalz. Leicht löslich.

Acetylderivat. Nadeln. Schwer löslich. Leicht verseifbar.

3. *Sulfonsäuren des 1.6-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2$.

1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, Formel VI (H 305; E I 72). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 411467; *C.* **1925** I, 2660; *Frdl.* **15**, 524.

OH; ·SO_3H; HO — V. OH; HO·; ·SO_3H — VI. OH; HO·; HO_3S — VII. OH; HO·; HO_3S·; ·SO_3H; (?) — VIII. HO OH; ·SO_3H — IX.

1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_5S$, Formel VII. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) mit 3 Tln. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser im Autoklaven auf 240° (BUCHERER, WAHL, *J. pr.* [2] **103**, 131, 146). Beim Kochen des sauren Dischwefligsäureesters (s. u.) mit Alkalien (B., W., *J. pr.* [2] **103**, 270). — Sehr leicht löslich (B., W., *J. pr.* [2] **103**, 270). — Sehr zersetzlich. Liefert beim Behandeln mit Nitrit eine in gelbgrünen Nadeln krystallisierende Nitrosoverbindung (B., W., *J. pr.* [2] **103**, 134, 146).

Saurer Dischwefligsäureester der 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_9S_3$ = $(HO_2S\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Das Trinatriumsalz entsteht bei längerem Kochen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit 40%iger $NaHSO_3$-Lösung (BUCHERER, WAHL, *J. pr.* [2] **103**, 269). — Das Trinatriumsalz wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien zu 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) verseift; beim Kochen mit Säuren entsteht 1.6-Dioxy-naphthalin. — $Na_3C_{10}H_5O_9S_3$. Nadeln (aus Wasser).

4. *Sulfonsäuren des 1.7-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2$.

1.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{10}H_8O_8S_2$, Formel VIII (H 306). Beim Kochen des Natriumsalzes mit $NaHSO_3$ und Äthylendiamin in wäßr. Lösung entstehen 7-[β-Amino-äthylamino]-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (?) und andere Produkte (I. G. Farbenind., D.R.P. 467626; *Frdl.* **16**, 508).

5. *Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2$.

1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, Formel IX (H 306). *B.* Beim Kochen von 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) mit konz. Salzsäure (BUCHERER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **103**, 304).

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_8O_8S_2$, Formel X. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) mit Disulfit-Lösung (BUCHERER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **103**, 304). — Graue Masse. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung einen braunen Wollfarbstoff. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3). Mit diazotiertem p-Toluidin erhält man einen karminroten, in Wasser schwer löslichen Farbstoff. — Saures Natriumsalz. Sehr leicht löslich; die Lösung fluoresciert schwach blau.

1.8 - Dioxy - naphthalin - disulfonsäure - (3.6), Chromotropsäure $C_{10}H_8O_8S_2$, Formel XI (H 307; E I 72). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Überführung in Nitrosochromotropsäure s. S. 208. Wirkung auf Bakterien: CHURCHMAN, *J. exp. Medicine* **37**, 5; *C.* **1923** I, 692. — Überführung in einen Azofarbstoff mit diazotiertem ar.-Tetrahydro-α-naphthylamin: ROWE, TARBETT, *J. Soc. Dyers Col.* **41**, 7; *C.* **1925** I, 1074. Verwendung für Polyazofarbstoffe: I. G. Farbenind., D.R.P. 481494; *C.* **1930** II, 1142; *Frdl.* **16**, 998. Kupplung mit diazotierter Wolle oder Seide: GROOT, *Chem. Weekb.* **21**, 450; *C.* **1925** I, 168. Das Dinatriumsalz gibt mit Nitriten, Nitraten, Chloraten und Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von Schwefelsäure orangegelbe Färbungen (VÁGI, *Fr.* **66**, 15). — Dinatriumsalz $Na_2C_{10}H_6O_8S_2$ (vgl. H 307). Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 142.

HO OH / SO_3H / HO_3S — X.; HO OH / HO_3S / SO_3H — XI.; HO_3S / OH / OH — XII.; HO / OH / SO_3H — XIII.

6. ***Sulfonsäuren des 2.3-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2$.

2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5S$, Formel XII (H 308). *B.* Beim Schmelzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) mit Kaliumhydroxyd ohne Wasserzusatz bei 300° (SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 2852); konnte nach der Methode von FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI (H 308) nicht oder nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden (S.; vgl. a. FIESER, MARTIN, *Am. Soc.* **57** [1935], 1848).

7. ***Sulfonsäuren des 2.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2$.

2.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, Formel XIII. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und Verkochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1050). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem verdünntem Ammoniak. — Gibt beim Behandeln mit 3%igem Natriumamalgam und verd. Salzsäure 2.6-Dioxy-naphthalin.

c) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

4.4′ - Dinitro - hydrobenzoin - disulfonsäure - (2.2′) $C_{14}H_{12}O_{12}N_2S_2$ = $[O_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Das Dianhydrid (Syst. Nr. 3008) entsteht aus dem Dinatriumsalz der 4.4′-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2′) beim Behandeln mit Brom in Wasser und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 937).

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$.

4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x.x′) $C_{15}H_{16}O_8S_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylmethan mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 10° (BASF, D.R.P. 304024; *Frdl.* **13**, 618). — Krystalle. — Besitzt gerbende Eigenschaften (BASF, D.R.P. 409984; *Frdl.* **14**, 582).

d) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 9.10-Dioxy-anthracens*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

9.10 - Dioxy - anthracen - sulfonsäure - (1), Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel II, s. S. 204.

9.10-Dioxy-anthracen-sulfonsäure-(2), Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel III (R = H), s. S. 204.

I. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ $(SO_3H)_2$ II. (OH, SO_3H, OH) III. (OR, SO_3H, OR)

Diacetat, 9.10-Diacetoxy-anthracen-sulfonsäure-(2) $C_{18}H_{14}O_7S$, Formel III (R = $CO\cdot CH_3$) (E I 73). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Zinkstaub und Natriumacetat in Acetanhydrid (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1394).

2. ***Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-phenanthrens*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

1.2-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Phenanthrenchinon-(1.2) mit $NaHSO_3$-Lösung und Natronlauge, Erwärmen auf 80° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1904). Das Natrium- bzw. p-Toluidinsalz entsteht bei der Einw. von 6n-Natronlauge oder von p-Toluidin auf das Natriumsalz der Phenanthrenchinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (F., *Am. Soc.* **51**, 1905). — Natriumsalz $NaC_{14}H_9O_5S$. Schwach graues, krystallines Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_{14}H_9O_5S + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser. — p-Toluidinsalz s. Syst. Nr. 1683.

IV. (OH, ·OH, SO_3H) V. (SO_3H, HO, OH) VI. $[HO\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

3. ***Sulfonsäuren des 3.4-Dioxy-phenanthrens*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

3.4-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel V. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$ auf Phenanthrenchinon-(3.4) oder durch Reduktion von Phenanthrenchinon-(3.4)-sulfonsäure-(1) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 948). — Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge 3-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4). — Das Natriumsalz und das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser. — p-Toluidinsalz s. Syst. Nr. 1683.

e) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

4.4'-Dioxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(2''), Phenolsulfonphthalin $C_{19}H_{16}O_5S = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Phenolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) mit Zinkstaub in Wasser (ORNDORFF, SHERWOOD, *Am. Soc.* **45**, 493). — Rosa. Löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — Geht beim Trocknen wieder in Phenolsulfonphthalein über. — Zinksalz $Zn(C_{19}H_{15}O_5S)_2$. Blaßrote glasige Masse. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther.

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$.

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(2''), o-Kresolsulfonphthalin $C_{21}H_{20}O_5S$, Formel VI. *B.* Bei der Kondensation von Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) mit 2 Mol o-Kresol in 75%iger Schwefelsäure (DEMONT, *Rev. gén. Mat. col.* **24**, 66; *C.* **1920** IV, 135). — Die Lösung in 20%iger Schwefelsäure liefert beim Eindampfen mit Kaliumnitrat je nach den Bedingungen 5(oder 5')-Nitro-4'-oxy-3.3'-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') (Syst. Nr. 2725) oder 5.5'-Dinitro-4'-oxy-3.3'-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') (Syst. Nr. 2725).

3. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{32}O_2$.

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(2''), Thymolsulfonphthalin $C_{27}H_{32}O_5S$, Formel VII auf S. 176. *B.* Beim Kochen von Thymolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) mit Zinkstaub und Wasser (ORNDORFF, CORNWELL, *Am. Soc.* **48**, 992). — Krystalle mit 3,5 H_2O. Schmilzt bei 134—135° (unkorr.) unter Rotfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser,

Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Toluol und Xylol, unlöslich in Chloroform und Petroläther. — Oxydiert sich im Sonnenlicht oder beim Leiten von Luft in wäßrige oder alkalische Lösungen rasch zu Thymolsulfonphthalein. — Zinksalz $Zn(C_{27}H_{31}O_5S)_2 + 8H_2O$. Krystalle (aus Äther). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

VII. $[HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

VIII. (Formel: HO₃S-, HO, OH, SO₃H)

IX. (Formel: OH, HO₃S, OH)

f) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

5.5'-Dioxy-dinaphthyl-(2.2')-disulfonsäure-(7.7') $C_{20}H_{14}O_8S_2$, Formel VIII. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 416822; *C.* **1925** II, 1898; *Frdl.* **15**, 524.

g) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-54}O_2$.

Dioxy-dekacyclen-sulfonsäure $C_{36}H_{18}O_5S$, Formel IX. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Dekacyclen-trisulfonsäure (S. 129) mit konz. Natronlauge auf 140—210°, neben Oxydekacyclen-disulfonsäure (DZIEWONSKI, POCHWALSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 166, 174; *C.* **1926** I, 656). — Das Natriumsalz geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° in Dioxy-dekacyclen (E II **6**, 1056) über. — Natriumsalz $NaC_{36}H_{17}O_5S$. Schwarzes Pulver. Löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe und schwacher grüner Fluorescenz. — Bariumsalz $Ba(C_{36}H_{17}O_5S)_2$. Amorpher brauner Niederschlag.

h) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-68}O_2$.

Dioxy-fluorocyclen-tetrasulfonsäure $C_{48}H_{28}O_{14}S_4 = C_{48}H_{22}(OH)_2(SO_3H)_4$. Konstitution des Fluorocyclens s. E II **5**, 729. — *B.* Durch Behandeln von Fluorocyclen (E II **5**, 729) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) unterhalb 30° (DZIEWONSKI, SUSZKO, *B.* **58**, 730). — Blauschwarzes amorphes Pulver. Löst sich in Wasser mit kirschroter Farbe und grünlichblauer Fluorescenz; auf Zusatz starker Mineralsäuren wird die Lösung gelb und fluoresciert grün. — Färbt Wolle in saurem Bade braun. — Bariumsalz $Ba_2C_{48}H_{24}O_{14}S_4$. Schwarz, amorph, metallisch glänzend. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Die Lösungen sind braungelb und fluorescieren olivgrün. — Bleisalz $Pb_2C_{48}H_{24}O_{14}S_4$. Violettschwarzes, metallisch glänzendes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wäßr. Lösung ist braun und fluoresciert olivgrün.

i) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-72}O_2$.

Dibrom-dioxy-dehydrofluorocyclen-tetrasulfonsäure $C_{48}H_{22}O_{14}Br_2S_4 = C_{48}H_{16}Br_2(OH)_2(SO_3H)_4$. Konstitution des Dibromdehydrofluorocyclens s. E II **5**, 730. — *B.* Durch Schütteln von Dibromdehydrofluorocyclen (E II **5**, 730) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) (DZIEWONSKI, SUSZKO, *B.* **58**, 731). — Grünschwarz, metallisch glänzend, amorph. Löslich in Wasser mit blaustichig roter Farbe; die wäßr. Lösung wird durch starke Mineralsäuren zunächst grün, dann blau; beim Verdünnen mit Wasser kehrt die rote Farbe zurück. — Färbt Wolle in saurem Bade braunrot. — Bariumsalz $Ba_2C_{48}H_{18}O_{14}Br_2S_4$. Grünlich schwarzes, mikrokrystallines Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. Die Lösungen fluorescieren blaurot.

3. Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen.

1. *Sulfonsäuren des 1.2.3-Trioxy-benzols (Pyrogallols)* $C_6H_6O_3$.

1.2.3-Trioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Pyrogallol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6S$, Formel I (H 310; E I 73). Die Lösung in Eisessig liefert beim Behandeln mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und konz. Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, die Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 2932) (HINSBERG, MEYER, *B.* **60**, 1915; **64** [1931], 702). — Gibt mit geringen Mengen Nitrat in Gegenwart von Schwefelsäure eine rosa Färbung; mit mehr Nitrat erhält man rotbraune bis olivgrüne Färbungen und zuletzt einen schwarzen Niederschlag; diese Reaktion kann zur colorimetrischen Bestimmung des Nitratgehalts in Wasser- und Bodenproben dienen (DE NARDO, *C. r.* **188**, 564). — Überführung in ein komplexes Antimonsalz: I. G. Farbenind., D.R.P. 453278; *C.* **1928** I, 2537; *Frdl.* **16**, 2549.

2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(5), Pyrogallol-1.3-dimethyläther-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_6S$, Formel III (R = H) [E I 73 als 2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4 oder 5) bezeichnet]. *B.* In geringer Menge neben der folgenden Verbindung bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Pyrogallol-trimethyläther bei 25—30° (ALIMCHANDANI, *Soc.* **125**, 541, 542). — Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Wasser und Schwefelsäure. Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — Bei der Oxydation des Bariumsalzes mit Chromschwefelsäure entsteht 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4). Wird beim Kochen mit Schwefelsäure nicht verseift. Liefert mit Brom in heißem Wasser 4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther. — Natriumsalz $NaC_8H_9O_6S + 1,5\,H_2O$. Blättchen. — Bariumsalz $Ba(C_8H_9O_6S)_2 + 4\,H_2O$ (vgl. E I 73). Nadeln. Gibt das Krystallwasser bei längerem Erhitzen auf 120—125° nicht vollständig ab. Schwer löslich in Wasser.

1.2.3-Trimethoxy-benzol-sulfonsäure-(5), Pyrogallol-1.2.3-trimethyläther-sulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_6S$, Formel III ($R = CH_3$) (vgl. E I 73). *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Pyrogallol-trimethyläther bei 25—30°, neben geringen Mengen der vorangehenden Verbindung (ALIMCHANDANI, *Soc.* **125**, 541). — Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 95—97°. Sehr leicht löslich in Wasser und Schwefelsäure. — Gibt beim Erhitzen in Lösung Pyrogallol-trimethyläther. Liefert mit Brom in Wasser Tribrompyrogallol-trimethyläther. — Natriumsalz $NaC_9H_{11}O_6S + 2\,H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100—110°. — Kaliumsalz $KC_9H_{11}O_6S + 1,5\,H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 100—110°. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz $Ba(C_9H_{11}O_6S)_2 + H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser.

I. Benzolring mit OH, OH, OH, SO_3H
II. HO·, ·OH, $-SO_2$, $H_2N\cdot CH_2\cdot CH—O$
III. $O\cdot CH_3$, $\cdot O\cdot R$, $HO_3S\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$
IV. OH, ·OH, $HO_3S\cdot$, ·OH, SO_3H
V. OH, $HO_3S\cdot$, ·OH, ·OH, SO_3H

1.2.3-Trioxy-benzol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6), Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6) $C_6H_6O_9S_2$, Formel IV oder V (H 311; E I 73). Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid je nach den Bedingungen Pentachlorphenol oder Hexachlorbenzol, mit Chlorsulfonsäure das Dichlorid (s. u.), Pentachlorphenol oder Tetrachlorchinon (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 557). — Überführung in Komplex-Salze: I. G. Farbenind., D.R.P. 453278; *C.* **1928** I, 2537; *Frdl.* **16**, 2548.

1.2.3-Trioxy-benzol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6)-dichlorid, Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6)-dichlorid $C_6H_4O_7Cl_2S_2 = (HO)_3C_6H(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol oder von Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6) mit der 10-fachen Menge Chlorsulfonsäure auf 100—110° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 553, 557). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Zersetzt sich bei 178°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder konz. Salzsäure. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 145° oder mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° 2-Chlor-resorcin-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6)-dichlorid (?) (S. 170); mit Thionylchlorid erhält man bei höheren Temperaturen Pentachlorphenol bzw. Hexachlorbenzol.

2. *Sulfonsäuren des 1.2.4-Trioxy-benzols (Oxyhydrochinons)* $C_6H_6O_3$.

1.2.4-Trimethoxy-benzol-sulfonsäure-(5?), Oxyhydrochinon-trimethyläther-sulfonsäure-(5?) $C_9H_{12}O_6S$, Formel VI auf S. 178. Zur Konstitution vgl. DORN, WARREN, BULLOCK, *Am. Soc.* **61** [1939], 145. — *B.* Neben 1.1.5-Trimethyl-3.3-bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-cyclo-

hexen-(4) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure und Aceton auf Oxyhydrochinon-trimethyläther in Eisessig (SZÉKI, *B.* **56**, 2465). — Nadeln (aus Essigester). F: 115°. — Natriumsalz $NaC_9H_{11}O_6S$. Krystalle (aus Alkohol).

3. ***Sulfonsäuren des 1.3.5-Trioxy-benzols (Phloroglucins)*** $C_6H_6O_3$.

1.3.5-Trioxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), Phloroglucin-disulfonsäure $C_6H_6O_9S_2$, Formel VII. *B.* Bei der Einw. von 10%iger Kaliumcarbonat-Lösung auf das Dichlorid (s. u.) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 552). — Das Kaliumsalz liefert mit ca. 6 Mol Chlorsulfonsäure Phloroglucintrisulfonsäure (s. u.). — Kaliumsalz $K_2C_6H_4O_9S_2$. Krystalle (aus Wasser).

Phloroglucin-disulfonsäure-dichlorid $C_6H_4O_7Cl_2S_2 = (HO)_3C_6H(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus Phloroglucin und Chlorsulfonsäure, am besten bei längerer Einw. der 50-fachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure auf Phloroglucin bei Raumtemperatur (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 538, 550). Aus Phloroglucintrisulfonsäure (s. u.) beim Behandeln mit der 25- bzw. 50-fachen Menge Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur (P., G.-F., *M.* **47**, 551). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 184°. Löslich in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser oder Alkohol tief weinrote Färbungen. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Säuren. Liefert beim Kochen mit Anilin 1.3.5-Trianilino-benzol (Syst. Nr. 1800), beim Behandeln mit Anilin in siedendem Äther Phloroglucin-disulfonsäure-dianilid.

(?) HO_3S · C_6H_2(O·CH_3)$_3$ — VI. | $(HO)_3C_6H(SO_3H)_2$ — VII. | $(HO)_3C_6(SO_3H)_3$ — VIII. | $[(HO)_3C_6H_2]_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ — IX.

1.3.5 - Trioxy - benzol - trisulfonsäure - (2.4.6), Phloroglucin - trisulfonsäure $C_6H_6O_{12}S_3$, Formel VIII. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Phloroglucin oder auf phloroglucindisulfonsaures Kalium (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 544, 552). — Wurde nicht rein erhalten. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol; löslich in konz. Salzsäure. Gibt mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130° α-Oktachlorcyclohexenon (E II 7, 56) (P., G.-F., *M.* **47**, 547). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Brom in sehr verdünnter Essigsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat in der Kälte erhält man Tribromphloroglucin (P., G.-F., *M.* **47**, 547). Phloroglucin-trisulfonsäure wird durch Essigsäure in der Hitze oder bei höherer Konzentration zersetzt (P., G.-F., *M.* **47**, 539). Gibt beim Kochen mit Salzsäure Phloroglucid (E II 6, 1078) und Phloroglucin (P., G.-F., *M.* **47**, 549). Bei 2-tägigem Aufbewahren mit überschüssiger Chlorsulfonsäure entsteht Phloroglucin-disulfonsäure-dichlorid (s. o.). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin in Äther Phloroglucin und Anilinsulfat; ohne Verdünnungsmittel entsteht 1.3.5-Trianilino-benzol (P., G.-F., *M.* **47**, 547, 548). Beim Erhitzen mit 4-Amino-phenol auf 105—110° erhält man Phloroglucin und 4-Amino-phenol-sulfat, in siedendem Nitrobenzol dagegen Tris-[4-oxy-anilino]-phloroglucin (Syst. Nr. 1870) (P., G.-F., *M.* **47**, 548, 549). — Ammoniumsalz $(NH_4)_3C_6H_3O_{12}S_3 + 1{,}5\,H_2O$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser über Schwefelsäure im Vakuum ab (P., G.-F., *M.* **47**, 545). Zersetzt sich im vorgewärmten Bad bei ca. 272—275°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine tief weinrote Färbung. — Kaliumsalz $K_3C_6H_3O_{12}S_3 + 1{,}5\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure ab. Schwerer löslich in Wasser als das Ammoniumsalz, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

4. Sulfonsäuren der Hexaoxy-Verbindungen.

2.3.4.2'.3'.4' - Hexaoxy - triphenylmethan - sulfonsäure - (2''), Pyrogallolsulfonphthalin $C_{19}H_{16}O_9S$, Formel IX. *B.* Bei der Reduktion von Pyrogallolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2735) mit Zinkstaub in siedendem Wasser (ORNDORFF, FUCHS, *Am. Soc.* **48**, 1949). — Krystalle mit 1 H_2O (aus konz. Salzsäure). Erweicht bei 146—147° unter Rotfärbung, schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei ca. 226°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Färbt sich beim Stehenlassen in verschlossenem Gefäß rot. Die farblose Lösung in verd. Natronlauge wird beim Aufbewahren an der Luft blau. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung des Zinksalzes erhält man das Zinksalz des Pyrogallolsulfonphthaleins. — Zinksalz $Zn(C_{19}H_{15}O_9S)_2 + 2\,H_2O$. Blaßrosa Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 125° wasserfrei, beim Erhitzen auf 200° werden weitere 2 Mol Wasser abgespalten. [H. RICHTER]

F. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

Sulfonsäuren des Camphers $C_{10}H_{16}O$.

Campher-α-sulfonsäure.

[d-Campher]-sulfonsäure-(3), [d-Campher]-α-sulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Methylester beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 120° (FRÈREJACQUE, *C. r.* **183**, 608; *A. ch.* [10] **14**, 163). — Sehr hygroskopische Krystalle. $[\alpha]_{546,1}$: +103° (Wasser; c = 4) (F., *A. ch.* [10] **14**, 165). Ist in wäßr. Lösung eine ziemlich starke Säure, die Magnesium und Zink unter Salzbildung löst. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung oder starker Salpetersäure auf dem Wasserbad d-Camphersäure (F., *C. r.* **183**, 608; *A. ch.* [10] **14**, 177). — Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D$: +77,5° (Wasser; c = 4), +76,5° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_{546,1}$ +96,5° (Wasser; c = 4), +96,7° (Alkohol; c = 2) (F., *A. ch.* [10] **14**, 166). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{15}O_4S + 3H_2O$. Prismen (aus 80%igem Alkohol). Gibt das Krystallwasser zum Teil schon in der Kälte über Schwefelsäure ab (F., *A. ch.* [10] **14**, 165). Die wasserhaltige Verbindung zeigt $[\alpha]_D$: +65,5° (Wasser; c = 5); $[\alpha]_{546,1}$: +79,7° (Wasser; c = 5), +76° (Alkohol), +74,5° (alkoh. Kalilauge) (F., *C. r.* **187**, 895; *A. ch.* [10] **14**, 166). Mäßig löslich in Wasser (F., *A. ch.* [10] **14**, 165).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH\cdot SO_3H$

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-methylester, [d-Campher]-α-sulfonsäure-methylester $C_{11}H_{18}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von d-Campher mit 1 Mol Chlorsulfonsäuremethylester und Erwärmen des Reaktionsprodukts in Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *C. r.* **183**, 608; *A. ch.* [10] **14**, 161). — Krystalle (aus Methanol), Nadeln (aus Petroläther). F: 76°. Kp_{20}: 201°. $[\alpha]_D$: +98,6° (Chloroform; c = 5), +83,1° (Methanol; c = 5). Rotationsdispersion in Chloroform und Methanol: F., *A. ch.* [10] **14**, 164. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löst sich in verd. Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch verd. Salzsäure wieder gefällt. Rotiert auf Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man d-Camphersäure. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid (F., *A. ch.* [10] **14**, 177).

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-chlorid, [d-Campher]-α-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der [d-Campher]-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (FRÈREJACQUE, *C. r.* **187**, 895; *A. ch.* [10] **14**, 198). — Prismen (aus Hexan). F: 88°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, Hexan und Cyclohexan, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Hydrolysiert sich sehr schnell an der Luft.

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-amid, [d-Campher]-α-sulfonamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte Lösung von [d-Campher]-sulfonsäure-(3)-chlorid in Benzol (FRÈREJACQUE, *C. r.* **187**, 895; *A. ch.* [10] **14**, 199). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—144°. $[\alpha]_{578,0}$: +82° (Wasser; c = 0,4), +59,3° (Alkohol; c = 10), +38,5° (Chloroform; c = 1,5); $[\alpha]_{546,1}$: +94° (Wasser; c = 0,4), +69,3° (Alkohol; c = 10), +49,5° (Chloroform; c = 1,5), +34° (Benzol; c = 10), +152° (alkoh. Kalilauge; c = 20). Schwer löslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in verd. Alkalilaugen; wird aus diesen Lösungen durch verd. Säuren wieder gefällt.

1[1]-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(3), β-Brom-[d-campher]-α-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Formel I auf S. 180 (R = OH). *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von β-Brom-d-campher mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 30—40° und anschließendem 2-stdg. Kochen des Reaktionsgemisches (BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 273). — Kaliumsalz $KC_{10}H_{14}O_4BrS$. Nadeln (aus Methanol). — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Methanol). Schmilzt nicht bis 250°. $[\alpha]_{578,0}$: +50°; $[\alpha]_{546,1}$: +59°; $[\alpha]_{435,8}$: +116,5° (Wasser; c = 2). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

1[1]-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-chlorid, β-Brom-[d-campher]-α-sulfochlorid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS$, Formel I (R = Cl). *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der β-Brom-[d-campher]-α-sulfonsäure mit Phosphorpentachlorid (BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 274). — Rhombische

Krystalle (aus Äther). F: 97°. Leicht löslich in Benzol und Äther, weniger in Alkohol, schwer in Petroläther.

1¹-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-bromid, β-Brom-[d-campher]-α-sulfobromid $C_{10}H_{14}O_3Br_2S$, Formel I (R = Br). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Burgess, Lowry, *Soc.* **127**, 276). — Öl. — Liefert beim Kochen in Xylol α.β- und α'.β-Dibrom-d-campher (E II 7, 102).

1¹-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-amid, β-Brom-[d-campher]-α-sulfonamid $C_{10}H_{16}O_3NBrS$, Formel I (R = NH_2). *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung des Kaliumsalzes der β-Brom-[d-campher]-α-sulfonsäure mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und mit Ammoniak (Burgess, Lowry, *Soc.* **127**, 275). — Krystalle (aus Äther). Wird beim Aufbewahren trübe. F: 100—102° (Zers.). $[\alpha]_{578,0}$: 39,3°; $[\alpha]_{546,1}$: +46,1°; $[\alpha]_{435,8}$: +99° (Alkohol; c = 6). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, weniger in Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. — Beim Erhitzen mit Brom in Eisessig erhält man α.β-Dibrom-d-campher (E II 7, 102) und andere Produkte. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad O-Acetyl-β-brom-[d-campher]-α-sulfonamid (S. 131).

```
   H2C—C(CH2Br)—CO                  H2C—C(CH2Br)—CO
I.  |   C(CH3)2   |             II.  |   C(CH3)2   |
   H2C—CH———————CH·SO2·R            H2C—CH   ———   CBr·SO2·NH2
```

3.1¹-Dibrom-[d-campher]-sulfonsäure-(3)-amid, α'.β-Dibrom-[d-campher]-α-sulfonamid $C_{10}H_{15}O_3NBr_2S$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von O-Acetyl-β-brom-[d-campher]-α-sulfonamid (S. 131) mit Brom in Eisessig (Burgess, Lowry, *Soc.* **127**, 277). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 145°. $[\alpha]_{578,0}$: —26°; $[\alpha]_{546,1}$: —29° (Benzol; c = 3). Schwer löslich in Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Aufbewahren in verd. Alkohol an der Luft erhält man β-Brom-[d-campher]-chinon (E II 7, 557). Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab.

Campher-β-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(1¹), Campher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel III.

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹), [d-Campher]-β-sulfonsäure, Campher-sulfonsäure von Reychler*** $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel III (H 315; E I 74). Die Konstitution wurde von Loudon (*Soc.* **1933**, 823) bewiesen; vgl. dazu auch Lipp, Lausberg (*A.* **436**, 274) sowie die H 315 zitierte Literatur. — Zur Bildung aus dl-Campher-β-sulfonsäure durch Spaltung mit Hilfe von Brucin (H 315) vgl. Burgess, Gibson, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 497 T; *C.* **1926** I, 914; vgl. a. Read, Reid, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 10 T; *C.* 1928 I, 2398. — $[\alpha]_{546,1}^{18-20}$: +28,2° (Wasser; c = 5,3); $[\alpha]_{578,0}^{18-20}$: +22,4° (Wasser; c = 5,4) (B., G.); $[\alpha]_D^{20}$ = +23,1° (Wasser; c = 29) (Richards, Lowry, *Soc.* **127**, 1511), +32,8° (Essigester; c = 3) (L., Gilbert, *Soc.* **1929**, 2876). Rotationsdispersion bei 20° in Wasser: R., L., in Essigester: L., G., *Soc.* **1929**, 2874, 2876. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: L., Owen, *Soc.* **1926**, 609. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Natriumsalz der 2-Oxy-camphan-sulfonsäure-(10) (S. 130), neben geringen Mengen des Sultons $C_{10}H_{16}O_3S$ (Formel IV; Syst. Nr. 2670) und anderen Produkten (Lipp, Holl, *B.* **62**, 502; Asahina, Sano, Mayekawa, *B.* **71** [1938], 312).

```
        CH2·SO3H                                                   ClC:SO
III. H2C—C ···· CO    IV. H2C—CH—C(CH3)—CH2          V.  H2C—C- - CO
      |   C(CH3)2 |         |   CH2  |          \SO2        |   C(CH3)2 |
     H2C—CH     CH2       H2C—CH—C(CH3)——O /             H2C—CH ---CH2
```

Ammoniumsalz. Etwas schwerer löslich in Wasser als das Ammoniumsalz der dl-Form (Ingersoll, *Am. Soc.* **47**, 1172). — Stereoisomere Salze von Kobalt(III)-amminen aus N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]C_{10}H_{15}O_4S$ s. E II 4, 692. — Salz des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-kobalt(III)]-hydroxyds $[Co(C_3H_{11}N_3)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_3$ s. E II 4, 715. — Salz des Triäthylendiamin-nickel(II)-hydroxyds (E II 4, 686) $[Ni\,en_3](C_{10}H_{15}O_4S)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}$: +17° (Bucknall, Wardlaw, *Soc.* **1928**, 2742). — Salz des Bis-[β-amino-triäthylamin]-nickel(II)-hydroxyds (E II 4, 691) $[Ni(C_6H_{16}N_2)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_2$. Blaßgelbe Krystalle. F: 175° bis 176° (Mann, *Soc.* **1927**, 2911). — Salz des Tris-[β.β'.β''-triamino-triäthylamin]-dinickel(II)-hydroxyds (E II 4, 696) $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3](C_{10}H_{15}O_4S)_4$. Rötlichviolettes Krystallpulver (aus Wasser). F: 233—235° (Mann, Pope, *Soc.* **1926**, 487). — Salz des Bis-[β-methyl-trimethylendiamin]-nickel(II)-hydroxyds $[Ni(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_2$ s. E II 4, 708. — Salz des Bis-[1.3-diamino-propanol-(2)]-nickel(II)-hydroxyds $[Ni(C_3H_{10}ON_2)_2]$

$(C_{10}H_{15}O_4S)_2$ s. E II 4, 740. — Salz des Nitrosohydroxoäthylendiamin-ruthenium(III)-hydroxyds $[Ru\,en_2(NO)(OH)](C_{10}H_{15}O_4S)_2$ s. E II 4, 687. — Salz des cis-Dinitrodiäthylendiamin-iridium(III)-hydroxyds $[Ir\,en_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$ s. E II 4, 687. — Salz des Bis-[β-methyl-trimethylendiamin]-platin(II)-hydroxyds $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_2$ s. E II 4, 708. — d-Campher-β-sulfonate komplexer Platinsalze des 1.2.3-Triamino-propans s. E II 4, 716. — Salz des Triäthylamins. Hygroskopische Blättchen (aus Benzol) (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 644). — Salz des 3-Amino-2-methyl-butanols-(2) (E II 4, 746). Tafeln (aus Essigester). F: 144° (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1492). — Salz des d-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluroniumhydroxyds (E II 6, 403) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(CH_3)(C_6H_5) \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Amorph. $[M]^{18}_{546,1}$: +138° (Aceton; c = 8); $[\alpha]^{20}_D$: + 24,8° (Essigester; c = 3) (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 1875, 1877). Zeigt Mutarotation. Rotationsdispersion in Essigester bei 20°: L., G.

[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-chlorid, [d-Campher]-β-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15} \cdot SO_2Cl$ (H 316; E I 76). Hydrolysiert sich viel langsamer an der Luft als [d-Campher]-sulfonsäure-(3)-chlorid (S. 179) (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14**, 199). Liefert bei Einw. von Triäthylamin unter Kühlung oder von Pyridin auf dem Wasserbad 1¹-Chlor-[d-campher]-sulfoxyd-(1¹) (s. u.) und das Triäthylamin- bzw. Pyridinsalz der [d-Campher]-sulfonsäure-(1¹) (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 642). — Pharmakologisches Verhalten: W., ST., *B.* **56**, 1561.

1¹-Chlor-[d-campher]-sulfoxyd-(1¹), 1¹-Chlorsulfoxyd-d-campher $C_{10}H_{13}O_2ClS$, Formel V. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 643). — *B.* Aus [d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-chlorid bei Einw. von Triäthylamin unter Kühlung oder von Pyridin auf dem Wasserbad (W., SCH., ST., *B.* **56**, 642). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. $[\alpha]^{18}_D$: +58,3° (Benzol; c = 1), +136,2° (Chloroform; c = 1). Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Thermische Analyse des Systems mit 1¹-Chlor-[l-campher]-sulfoxyd-(1¹): W., SCH., ST., *B.* **56**, 640. — Wird durch Kaliumpermanganat in heißer Sodalösung zu d-Ketopinsäure (E II 10, 439) oxydiert; bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in der Wärme entstehen außerdem 1¹-Chlor-1¹.1¹-dinitro-d-campher (E II 7, 103), Schwefelsäure und andere Produkte (W., SCH., ST., *B.* **56**, 645). Gibt beim Stehenlassen mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid in Eisessig + Chlorwasserstoff erst eine grüne, dann eine gelbbraune Färbung, zuletzt einen gelben Niederschlag, der durch Salpetersäure zu Ketopinsäure oxydiert wird (W., SCH., ST., *B.* **56**, 646). Bei Behandlung mit Wasserdampf oder bei mehrtägigem Aufbewahren mit methylalkoholischem Ammoniak scheidet sich Schwefel ab (W., SCH., ST., *B.* **56**, 646). Wird in der Kälte von wäßr. Alkalien nicht angegriffen; mit wäßr. Kalilauge entsteht in der Wärme, mit alkoh. Kalilauge bereits in der Kälte Kaliumchlorid (W., SCH., ST., *B.* **56**, 638). Liefert mit Semicarbazid ein bei 165—167° unter Zersetzung schmelzendes Produkt (W., SCH., ST., *B.* **56**, 645). Bei Einw. von Phenylhydrazin erhält man Phenylhydrazinhydrochlorid und eine Verbindung der Formel VI (Syst. Nr. 3566) (W., SCH., ST., *B.* **56**, 645).

```
        OS:C—N(C6H5)—N                      CH2·SO3H
           |         |                       |
       H2C—C    —    C               H2C—C———————CO
VI.     |  |         |         VII.   |  |         |
        |  C(CH3)2   |                |  C(CH3)2   |
        |  |         |                |  |         |
       H2C—CH  ———  CH2              H2C—CH——————CH·X
```

[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-amid, [d-Campher]-β-sulfonamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15} \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 316; E I 76). $[\alpha]_{578,0}$: —0,8°; $[\alpha]_{546,1}$: + 0,4°; $[\alpha]_{435,8}$: +15,2° (Wasser) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* **127**, 1506).

3-Chlor-[d-campher]-sulfonsäure-(1¹), α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS$, Formel VII (X = Cl) (H 316). — Kaliumsalz. $[\alpha]^{20}_D$ = + 63,0° (Wasser; c = 12) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* **127**, 1512). Rotationsdispersion in Wasser: R., L. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: L., OWEN, *Soc.* **1926**, 609. — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{14}O_4ClS)_2 + 6\,H_2O$ (H 317). Das bei 110—115° getrocknete Salz zeigt $[\alpha]^{15-20}_D$: +63,5° (Wasser; c = 4—5) (DELÉPINE, *C. r.* **172**, 1051; *Bl.* [4] **29**, 667). 1 Tl. löst sich bei 20° in 7 Tln. Wasser. Gibt mit 1 Mol des Calciumsalzes der 3-Brom-[l-campher]-sulfonsäure-(1¹) ein mit 5 H_2O krystallisierendes „optisch-aktives Racemat".

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(1¹), α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Formel VII (X = Br) (H 317; E I 76). — Kaliumsalz (vgl. H 317). $[\alpha]^{20}_D$ = + 90,6° (Wasser; c = 16) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* **127**, 1512). Rotationsdispersion: R., L. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: L., OWEN, *Soc.* **1926**, 609. — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 6\,H_2O$ (H 317). Das bei 110—115° getrocknete Salz zeigt $[\alpha]^{15-20}_D$: + 92,7° (Wasser; c = 4—5) (DELÉPINE, *C. r.* **172**, 1051; *Bl.* [4] **29**, 667). 1 Tl. löst sich bei 20° in 12,1 Tln. Wasser. Gibt mit 1 Mol des Calciumsalzes der 3-Chlor-[l-campher]-sulfonsäure-(1¹) ein mit 5 H_2O krystallisierendes „optisch-aktives Racemat".

[d-Campher]-thiosulfonsäure-(1[1])-S-[d-campheryl-(1[1])-ester], [d-Campher]-β-thiosulfonsäure-S-[β-d-campherylester], Di-[β-d-campheryl]-disulfoxyd $C_{20}H_{30}O_4S_2 = OC_{10}H_{15} \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_{10}H_{15}O$ (E I 8, 512). Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — Bei der Einw. von 2.5-Dichlor-phenylmercaptan in Alkohol entsteht [d-Campher]-β-sulfinsäure (S. 15) (SMILES, GIBSON, *Soc.* **125**, 181).

b) ***[l-Campher]-sulfonsäure-(1[1]), [l-Campher]-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel III auf S. 180 (H 316). *B.* Durch Spaltung von dl-Campher-β-sulfonsäure mit in salzsaurer Lösung rechtsdrehender α-Amino-phenylessigsäure (INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1172); über die Bildung aus der dl-Form mit Hilfe von Brucin (H 316) vgl. BURGESS, GIBSON, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 498 T; *C.* **1926** I, 914; READ, REID, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 10 T; *C.* **1928** I, 2398. — Hygroskopische Nadeln (aus Essigester). F: 194° (korr.) (I.). $[\alpha]_{546,1}^{18-20}$: —28,5° (Wasser; c = 5) (B., G.). — Ammoniumsalz (H 316). Etwas schwerer löslich in Wasser als das Ammoniumsalz der dl-Form (I., *Am. Soc.* **47**, 1172). — Salz des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-kobalt(III)]-hydroxyds $[Co(C_3H_{11}N_3)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_3$ s. E II 4, 715. — Salz des cis-Dinitrodiäthylendiamin-iridium(III)-hydroxyds $[Ir\,en_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$ s. E II 4, 688.

[l-Campher]-sulfonsäure-(1[1])-chlorid, [l-Campher]-β-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15} \cdot SO_2Cl$. F: 67—68° (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 642). $[\alpha]_D^{18}$: —31,4° (Chloroform; c = 3). — Liefert bei Einw. von Triäthylamin unter Kühlung oder von Pyridin auf dem Wasserbad 1[1]-Chlor-[l-campher]-sulfoxyd-(1[1]) und das Triäthylamin- bzw. Pyridinsalz der [d-Campher]-sulfonsäure-(1[1]).

1[1]-Chlor-[l-campher]-sulfoxyd-(1[1]), 1[1]-Chlorsulfoxyd-l-campher $C_{10}H_{13}O_2ClS$, Formel V auf S. 180. *B.* Aus [l-Campher]-sulfonsäure-(1[1])-chlorid bei Einw. von Triäthylamin unter Kühlung oder von Pyridin auf dem Wasserbad (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 642). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. $[\alpha]_D^{18}$: —58,4° (Benzol; c = 1), —136,2° (Chloroform; c = 1). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Thermische Analyse des Systems mit 1[1]-Chlor-[d-campher]-sulfoxyd-(1[1]): W., SCH., ST., *B.* **56**, 640. — Wird durch Kaliumpermanganat in heißer Sodalösung zu l-Ketopinsäure (E II **10**, 440) oxydiert; bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in der Wärme entstehen außerdem 1[1]-Chlor-1[1].1[1]-dinitro-l-campher (E II 7, 104), Schwefelsäure und andere Produkte. — Pharmakologisches Verhalten: W., ST., *B.* **56**, 1561.

3-Chlor-[l-campher]-sulfonsäure-(1[1]), α-Chlor-[l-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS$, Formel VII auf S. 181 (X = Cl). — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{14}O_4ClS)_2 + 6\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Das bei 110—115° getrocknete Salz zeigt $[\alpha]_D^{15-20}$: —64,1° (Wasser; c = 4—5) (DELÉPINE, *C. r.* **172**, 1051; *Bl.* [4] **29**, 667). 1 Tl. löst sich bei 20° in 7 Tln. Wasser. Gibt mit 1 Mol des Calciumsalzes der 3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(1[1]) ein mit $5\,H_2O$ krystallisierendes „optisch-aktives Racemat".

3-Brom-[l-campher]-sulfonsäure-(1[1]), α-Brom-[l-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Formel VII auf S. 181 (X = Br). — Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 6\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{15-20}$: —93,2° (Wasser; c = 4—5) (DELÉPINE, *C. r.* **172**, 1051; *Bl.* [4] **29**, 667). 1 Tl. löst sich bei 20° in 12,1 Tln. Wasser. Gibt mit 1 Mol des Calciumsalzes der 3-Chlor-[d-campher]-sulfonsäure-(1[1]) ein mit $5\,H_2O$ krystallisierendes „optisch-aktives Racemat".

c) ***dl-Campher-sulfonsäure-(1[1]), dl-Campher-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel III auf S. 180 (H 316). F: 202° (Zers.) (LIPP, LAUSBERG, *A.* **436**, 285). — Läßt sich mit Hilfe von in salzsaurer Lösung rechtsdrehender α-Amino-phenylessigsäure in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen (INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1171). Über die Spaltung durch Brucin s. bei den optisch-aktiven Komponenten (S. 181, 182). — Ammoniumsalz. Krystalle. Etwas leichter löslich in Wasser als die Ammoniumsalze der aktiven Formen (I., *Am. Soc.* **47**, 1172).

1[1]-Chlor-dl-campher-sulfoxyd-(1[1]), 1[1]-Chlorsulfoxyd-dl-campher $C_{10}H_{13}O_2ClS$, Formel V auf S. 180. *B.* Aus gleichen Mengen der optisch-aktiven Formen in Chloroform (WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 640). — Krystalle (aus Chloroform). F: 103,5°.

3-Chlor-dl-campher-sulfonsäure-(1[1]), α-Chlor-dl-campher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS$, Formel VII auf S. 181 (X = Cl). *B.* Das Calciumsalz krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Volumina gesättigter Lösungen der optisch-aktiven Formen in Wasser (DELÉPINE, *Bl.* [4] **29**, 669). — Calciumsalz. Krystalle (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 20° in 9,1 Tln. Wasser.

3-Brom-dl-campher-sulfonsäure-(1[1]), α-Brom-dl-campher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Formel VII auf S. 181 (X = Br). *B.* Das Calciumsalz krystallisiert nach sehr langer Zeit aus einem Gemisch gleicher Volumina gesättigter Lösungen der optisch-aktiven Formen in Wasser (DELÉPINE, *Bl.* [4] **29**, 669). — Calciumsalz. Krystalle (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 20° in 11,8 Tln. Wasser.

Campher-π-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(7¹), Campher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S$, Formel VIII (X=H).

VIII. H_2C — $C(CH_3)$ — CO; $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot SO_3H$; H_2C — CH — CH·X

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(7¹), [d-Campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \overset{OC}{\underset{H_2C}{}}{>}C_8H_{13} \cdot SO_3H$ (H 317; E I 77). — Salze des Äthylen-bis-[methyläthylsulfoniumhydroxyds] (E II 1, 531) $C_8H_{20}S_2(C_{10}H_{15}O_4S)_2$: α-Form. Blättchen (aus Aceton). F: 183° (WEDEKIND, *B.* 58, 2516). $[\alpha]_D$: +16,3° (Wasser; c = 10). Sehr leicht löslich in Wasser. — β-Form. Stäbchen. F: 189—190° (W.).

3-Chlor-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹), α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4ClS$, Formel VIII (X = Cl) (H 318). Beim Behandeln des Ammoniumsalzes erst mit Brom im Rohr bei 110°, dann mit Phosphorpentachlorid erhält man α-Chlor-α'-brom-[d-campher]-π-sulfochlorid (MANN, POPE, *Soc.* 125, 916). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{20}$ = +71,3° (Wasser; c = 20) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* 127, 1510). Rotationsdispersion: R., L. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: L., OWEN, *Soc.* 1926, 609.

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹), α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Formel VIII (X = Br) (H 319; E I 77). $[M]_D^{18}$ von Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol, Butylalkohol, Acetonitril, Acetanhydrid und Chloroform: WALDEN, *M.* 53/54, 30. Über die Verwendung zur Zerlegung racemischer Basen in die optisch-aktiven Komponenten (H 319) vgl. READ, REID, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 9 T; *C.* 1928 I, 2398.

Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_{14}O_4BrS$. Darstellung: KIPPING, POPE, *Soc.* 67 [1895], 356; MEISENHEIMER, *A.* 428, 274 Anm. 1. $[\alpha]_D^{20}$: +88,0° (Wasser; c = 14) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* 127, 1510). Rotationsdispersion in Wasser: R., L.; in Wasser und Alkohol: M., Mitarb., *B.* 57, 1750. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: L., OWEN, *Soc.* 1926, 609. — Silbersalz $AgC_{10}H_{14}O_4BrS + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 2311 Anm.). — Salz des Chloro-allylamin-diäthylendiamin-kobalt(III)-hydroxyds $[Co\,en_2(C_3H_7N)Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ s. E II 4, 684. — Salz des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-kobalt(III)]-hydroxyds $[Co(C_3H_{11}N_3)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_3$ s. E II 4, 715. — Salz des Glycin-diäthylendiamin-kobalt(III)-hydroxyds $[Co\,en_2(C_2H_4O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ s. E II 4, 780. — Salze von Sarkosin-diäthylendiamin-kobalt(III)-hydroxyden $[Co\,en_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ s. E II 4, 784, 785. — Salz des Bis-[β-amino-triäthyl-amin]-nickel(II)-hydroxyds (E II 4, 691) $[Ni(C_6H_{16}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Blaßblau. F: 165° bis 168° (Zers.) (MANN, *Soc.* 1927, 2911). — Salze des [β.β'.β''-Triamino-triäthylamin]-nickel(II)-hydroxyds (E II 4, 696) $[Ni(C_6H_{18}N_4)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Blaßblau. F: 263—266° (Zers.) (MANN, POPE, *Soc.* 1926, 488). — $[Ni(C_6H_{18}N_4)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 2\,H_2O$. Bläulichviolette Tafeln (aus Wasser) (M., P.). — Salz des Tris-[β.β'.β''-triamino-triäthylamin]-dinickel(II)-hydroxyds (E II 4, 696) $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3](C_{10}H_{14}O_4BrS)_4$. Krystallpulver. F: 183—185° (Zers.) (MANN, POPE, *Soc.* 1926, 486). Sehr schwer löslich in Wasser. — Salz des Nitroso-hydroxo-äthylendiamin-ruthenium(III)-hydroxyds $[Ru\,en_2(NO)(OH)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ + aq s. E II 4, 687. — Salz des cis-Dinitro-diäthylendiamin-iridium(III)-hydroxyds $[Ir\,en_2(NO_2)_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$ s. E II 4, 687. — Salz des Bis-[β-methyl-trimethylendiamin]-platin(II)-hydroxyds $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ s. E II 4, 708. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonate komplexer Platinsalze des 1.2.3-Triamino-propans s. E II 4, 715, 716.

Salze des Äthylen-bis-[methyläthylsulfoniumhydroxyds] (E II 1, 531). α-Form. Nadeln oder Prismen (aus Aceton + wenig Alkohol). F: 157—159° (WEDEKIND, *B.* 58, 2517). $[\alpha]_D$: +74,9° (Wasser; c = 1). — β-Form. F: ca. 160°. $[\alpha]_D$: +72,7° (Wasser; c = 1) (WE.). — Salz des Tetraäthylammoniumhydroxyds (E II 4, 596). $[\alpha]_D^{18}$: +62,2° (Wasser; c=0,3) (WALDEN, *M.* 53/54, 16). $[\alpha]_D$ von Lösungen in Methanol, Alkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Acetanhydrid, Acetonitril, Chloroform, Chloroform + Benzol (3:1), Tetrachloräthan und Alkohol + Schwefelkohlenstoff (1:1): WA., *M.* 53/54, 21. — Salz des Methyläthylpropylaminoxyds (E II 4, 621) $C_6H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Propionsäureäthylester, Propylalkohol + Äther oder Essigester + Äther). F: 89—91° (MEISENHEIMER, *A.* 428, 266). $[M]_D$: +280° (Wasser). — Salze des d- und l-Methyläthylallylaminoxyds $C_6H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$ s. E II 4, 663. — Salz des β-Amino-triäthylamins (E II 4, 691) $C_6H_{16}N_2 + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Krystalle (aus Benzol). F: 80—82° (MANN, *Soc.* 1927, 2912). — Salz des Methyl-äthyl-acetonyl-amins (E II 4, 763) $C_6H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester). F: 115° bis 122° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* 57, 1753). $[M]_D$: +275° (Wasser). Rotationsdispersion in Wasser und Alkohol: M., Mitarb. — Salz des l-Methyl-phenyl-p-tolyl-telluronium-hydroxyds (E II 6, 403) $C_{24}H_{29}O_4BrSTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(CH_3)(C_6H_5) \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Aceton + Essigester + Äther). F: 180—181° (LOWRY, GILBERT, *Soc.* 1929, 2873). Wird an der Luft klebrig. $[M]_{546,1}^{18}$: +294° (4 Min.) → +344° (75 Min.; Aceton; c = 2); $[M]_{546,1}^{18}$: +275° (8 Min.) → + ca. 344° (5 Std., Essigester; c = 3). Fast unlöslich in Wasser.

α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäureester des 3-Brom-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-ons-(5) $C_{19}H_{26}O_5Br_2S$ = $\overset{OC}{\underset{BrHC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_2\cdot O\cdot C\!\!<\!\!\overset{CBr\cdot C(CH_3)_2}{\underset{CO\cdot C(CH_3)_2}{|}}$. Konstitution in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen E II 8, 17 und 18. — *B.* Aus 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (E II 8, 20) durch Kochen des Silbersalzes mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid in Xylol (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 387). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 150°.

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹)-chlorid, α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid $C_{10}H_{14}O_3ClBrS = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2Cl$ (H 321). $[\alpha]_D$ von Lösungen in Methanol, Alkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Acetanhydrid, Acetonitril, Chloroform, Chloroform + Benzol (3 : 1), Tetrachloräthan und Alkohol + Schwefelkohlenstoff (1 : 1): WALDEN, *M.* **58/54**, 22. — Liefert beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad α-Brom-π-chlorsulfoxyd-d-campher (BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 282).

7¹-Chlor-3-brom-[d-campher]-sulfoxyd-(7¹), α-Brom-π-chlorsulfoxyd-d-campher $C_{10}H_{12}O_2ClBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid mit Pyridin auf dem Wasserbad (BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, 282). — Rötliche Tafeln (aus Aceton). F: 158—159° (B., L.). $[\alpha]_{578,0}$: +31°; $[\alpha]_{546,1}$: +39° (Benzol; c = 6). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Aceton und Alkoholen, schwer in heißem Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) rechtsdrehende „trans"-Camphotricarbonsäure (E II 9, 705), neben bei ca. 202° (Zers.) schmelzenden Krystallen.

H_2C——$C(CH_3)$——CO
| $CH_3\cdot C\cdot CCl:SO$ |
H_2C — CH   CHBr

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹)-äthylchloramid, α-Brom-[d-campher]-π-sulfonäthylchloramid $C_{12}H_{19}O_3NClBrS = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid mit 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung erst bei Zimmertemperatur, dann bei 40° und chloriert das nicht näher beschriebene α-Brom-[d-campher]-π-sulfonäthylamid mit Natriumhypochlorit-Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat in Chloroform (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 913). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—124° (Zers.) (M., P.). $[\alpha]_D^{20}$: +104,3° (Chloroform; c = 14) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* **127**, 1511). Rotationsdispersion in Chloroform: M., P., *Soc.* **125**, 918; R. L. — Spaltet beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd oder beim Umkrystallisieren größerer Mengen aus Alkohol Chlor ab (M., P.).

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹)-dichloramid, α-Brom-[d-campher]-π-sulfondichloramid $C_{10}H_{14}O_3NCl_2BrS = OC_{10}H_{14}Br\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf α-Brom-[d-campher]-π-sulfonamid (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 913). — Pulver (aus Chloroform). F: 123—125° (M., P.). $[\alpha]_D^{20}$: +99,0° (Chloroform; c = 11) (RICHARDS, LOWRY, *Soc.* **127**, 1511). Rotationsdispersion in Chloroform: M., P., *Soc.* **125**, 918; R., L. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, mäßig in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (M., P.). — Unbeständig; gibt langsam beim Aufbewahren, schnell beim Erwärmen mit Alkohol Chlor ab (M., P.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge α'-Chlor-α-brom-[d-campher]-π-sulfonamid (s. u.) (M., P., *Soc.* **125**, 915).

3-Chlor-3-brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹)-chlorid, α-Chlor-α'-brom-[d-campher]-π-sulfochlorid $C_{10}H_{13}O_3Cl_2BrS$ = $\overset{OC}{\underset{BrClC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_2Cl$. *B.* Man behandelt das gepulverte Ammoniumsalz der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure erst mit Brom im Rohr bei 110°, dann mit Phosphorpentachlorid (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 916). — Krystalle (aus Aceton). F: 194—197° (korr.; Zers.). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +113,8° (Aceton; c = 6). Rotationsdispersion in Aceton bei 20°: M., P. — Gibt beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak α-Chlor-α'-brom-[d-campher]-π-sulfonamid (s. u.).

3-Chlor-3-brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹)-amid $C_{10}H_{15}O_3NClBrS$ = $\overset{OC}{\underset{BrClC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_2\cdot NH_2$.

a) Form von niedrigerem Drehungsvermögen, α'-Chlor-α-brom-[d-campher]-π-sulfonamid. *B.* Beim Kochen von α-Brom-[d-campher]-π-sulfondichloramid mit 1 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 915, 918). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 232° (korr.; Zers.). $[\alpha]_{636,2}^{20}$: +48,7°; $[\alpha]_{579,1}^{20}$: +66,6°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +81,5°; $[\alpha]_{481,1}^{20}$: +138,2° (Aceton; c = 3). Fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther, leicht löslich in Aceton und Alkohol. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch Säurezusatz wieder ausgefällt.

b) Form von höherem Drehungsvermögen, α-Chlor-α'-brom-[d-campher]-π-sulfonamid. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von gepulvertem α-Chlor-α'-brom-[d-campher]-π-sulfochlorid mit wäßr. Ammoniak (MANN, POPE, *Soc.* **125**, 916, 918). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 232° (korr.; Zers.). $[\alpha]_{636,2}^{20}$: +56,1°; $[\alpha]_{578,0}^{20}$: +76,8°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +94,2°; $[\alpha]_{481,1}^{20}$: +255,1° (Aceton; c = 3).

b) *dl-Campher-sulfonsäure-7^1, dl-Campher-π-sulfonsäure* $C_{10}H_{16}O_4S$, $OC\!<\!\overset{|}{H_2C}\!>\!C_8H_{13}\cdot SO_3H$.

dl-Campher-sulfonsäure-(7^1)-chlorid, dl-Campher-π-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$ (H 318). Liefert beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad π-Chlorsulfoxyd-dl-campher (WEDEKIND, STÜSSER, *B.* **56**, 1559).

7^1-Chlor-dl-campher-sulfoxyd-(7^1), π-Chlorsulfoxyd-dl-campher $C_{10}H_{13}O_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-Campher-π-sulfochlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (WEDEKIND, STÜSSER, *B.* **56**, 1559). — F: ca. 190° (unter Braunfärbung). — Liefert mit Kaliumpermanganat in Sodalösung inaktive Isoketopinsäure (E II **10**, 440); beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,34) entstehen daneben andere Produkte. — Phenylhydrazon $C_{16}H_{19}ON_2ClS$. F: 167—168°.

H_2C—$C(CH_3)$—CO
| $CH_3\cdot C\cdot CCl:SO$ |
H_2C—CH———CH_2

b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Sulfonsäuren des Benzaldehyds $C_7H_6O = OHC\cdot C_6H_5$.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-benzaldehyd $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (H 323; E I 78). Gibt mit Naphthalin und konz. Schwefelsäure in Eisessig bei ca. 120—130° einen Gerbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 423033; *C.* **1926** I, 3376; *Frdl.* **15**, 1307). Bei der Kondensation mit o-Kresol in 75%iger Schwefelsäure erhält man 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(2″) (S. 175) (DEMONT, *Rev. gén. Mat. col.* **24**, 66; *C.* **1920** IV, 135). Über Triphenylmethanfarbstoffe aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (E I 78) vgl. ferner I. G. Farbenind., D.R.P. 430560, 447754; *C.* **1927** II, 2236; *Frdl.* **15**, 443, 444.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-benzaldehyd $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (H 324). Zur Bildung aus Benzaldehyd und rauchender Schwefelsäure (H 324) vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **44**, 368; VAN DUIN, *R.* 41, 409. — Kondensation mit Phenol zu einem Gerbstoff: Höchster Farbw., D.R.P. 423033; *C.* **1926** I, 3376; *Frdl.* **15**, 1306. — Bariumsalz $Ba(C_7H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (VAN D.).

Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid, Benzaldehyd-sulfonamid-(4) $C_7H_7O_3NS = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ (E I 78). Zur Bildung nach DAKIN (*Biochem. J.* **11** [1917], 79; E I 78) vgl. KOETSCHET, KOETSCHET, *Helv.* **12**, 679. — Beim Aufbewahren in konz. Kalilauge entstehen Benzylalkohol-sulfonamid-(4) und Benzoesäure-sulfonamid-(4) (K., K., *Helv.* **12**, 683). — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 256—257°.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_8H_9O_3NS = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid durch Behandeln mit 1 Mol Dimethylsulfat und der berechneten Menge Natronlauge (KOETSCHET, KOETSCHET, *Helv.* **12**, 682). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 119—119,5°. 1 Tl. löst sich in der Wärme in 10, in der Kälte in 40 Gewichtsteilen Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Phenylhydrazon. F: 163—164°.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-dimethylamid $C_9H_{11}O_3NS = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid durch Behandeln mit 2 Mol Dimethylsulfat und der berechneten Menge Natronlauge (KOETSCHET, KOETSCHET, *Helv.* **12**, 681). — Nadeln (aus Benzol). Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 134—137°. Sehr leicht löslich in Alkohol. 1 Tl. löst sich in der Siedehitze in 5 Tln. Aceton und in 10 Tln. Benzol, in der Kälte in 40 Tln. Benzol. — Phenylhydrazon. F: 170—171°.

Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4), 2.4-Disulfo-benzaldehyd $C_7H_6O_7S_2 = OHC\cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (H 325). *Darst.* Man erwärmt Toluol-disulfonsäure-(2.4) in überschüssiger rauchender Schwefelsäure mit Mangandioxyd in Form von 80%igem Manganschlamm erst auf 30°, dann auf 120° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 287). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 490377, 492448, 504431; *Frdl.* **16**, 828, 829, 830; von Gerbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 423033; *C.* **1926** I, 3376; *Frdl.* **15**, 1306.

2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. *Sulfonsäuren des Acetophenons* $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$.

Acetophenon-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_4S = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (vgl. H 326). *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-acetophenon mit Natriumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 170° (WAHL, ROLLAND, *A. ch.* [10] **10**, 32). — Phenylhydrazon. F: ca. 212° (Zers.). — Natriumsalz $NaC_8H_7O_4S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Acetophenon-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_4S = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (vgl. H 326). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-acetophenon mit Natriumsulfit-Lösung im Autoklaven auf 170° (WAHL, ROLLAND, *A. ch.* [10] **10**, 34). Durch Oxydation von 4-Mercapto-acetophenon mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (RIESS, FRANKFURTER, *M.* **50**, 73). — Zähflüssige Masse. Löslich in Wasser (RIESS, F.). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 110° Acetophenon-disulfonsäure-(2.4 oder 3.4)-dichlorid (RIESS, F.). — Phenylhydrazon. F: ca. 215° (Zers.) (W., Ro.). — Natriumsalz $NaC_8H_7O_4S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (W., Ro.).

Acetophenon-disulfonsäure-(2.4 oder 3.4)-dichlorid $C_8H_6O_5Cl_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Acetophenon-sulfonsäure-(4) mit Chlorsulfonsäure auf 110° (RIESS, FRANKFURTER, *M.* **50**, 73). — Gelbliche Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 210° (Zers.). Etwas löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol 2.4(oder 3.4)-Dimercapto-acetophenon (E II 8, 301).

Acetophenon-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid $C_8H_6O_5Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetophenon und Chlorsulfonsäure bei 110° (RIESS, FRANKFURTER, *M.* **50**, 70). — Gelbstichige Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 195—196° (Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Benzin und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol 3.5-Dimercapto-acetophenon (E II 8, 301).

$CO\cdot CH_3$; $ClO_2S\cdot$; $\cdot SO_2Cl$

2. ***Sulfonsäuren des 3-Methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

3-Methyl-benzaldehyd-sulfonsäure-(2 oder 6), m-Toluylaldehyd-sulfonsäure-(2 oder 6) $C_8H_8O_4S = OHC\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ (H 326). Zur Bildung aus m-Toluylaldehyd und rauchender Schwefelsäure (H 326) vgl. YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 769. — Natriumsalz. Krystalle. — Bariumsalz $Ba(C_8H_7O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

3-Methyl-benzaldehyd-sulfonsäure-(4 oder 6), m-Toluylaldehyd-sulfonsäure-(4 oder 6) $C_8H_8O_4S = OHC\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von m-Xylol-sulfonsäure-(4) an Platin bei 25—35° (YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 768). — $Ba(C_8H_7O_4S)_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser).

c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Schwefligsäureester der 2.2-Dioxy-1.2-dihydro-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_{10}O_7S_2$. Formel I. — Dinatriumsalz $Na_2C_{10}H_8O_7S_2$. Die von WOROSHTZOW (*B.* **62**, 62; Ж. **61**, 489) unter dieser Formel beschriebene Verbindung war in Wirklichkeit das Mononatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (COWDREY, *Soc.* **1946**, 1042, 1043).

I. SO_3H; CH; C; OH; $O\cdot SO_2H$; CH; CH

II. $O_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NO_2$

III. $O_2N\cdot C_6H_3$—C—$CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NO_2$ (SO_2—O)

d) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

Sulfonsäuren des Desoxybenzoins $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

4.4'-Dinitro-desoxybenzoin-disulfonsäure-(2.2'), [4-Nitro-2-sulfo-phenyl]-[4-nitro-2-sulfo-benzyl]-keton $C_{14}H_{10}O_{11}N_2S_2$, Formel II bzw. desmotrope Formen. *B.* Das Trikaliumsalz entsteht bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf das Sulton der Enolform (Formel III; Syst. Nr. 2906) sowie auf das Disulton des 1.2-Dioxy-1.2-bis-[4-nitro-2-sulfo-phenyl]-äthans (Formel IV; Syst. Nr. 3008); bildet sich auch aus dem Pyridin-Additionsprodukt des Disultons beim Behandeln mit konz. Kalilauge (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 946, 947, 949). — Blaßgelbe Nadeln mit $4H_2O$ (aus konz. Salzsäure). F: ca. 185° (Zers.). — Trikaliumsalz $K_3C_{14}H_7O_{11}N_2S_2$. Blauviolette bis violettschwarze Krystalle (aus verd. Alkohol). Löst sich in Wasser mit violettroter Farbe (R., P., *Helv.* **9**, 931, 947). Die wäßr. Lösung gibt mit 1 Äquivalent Mineralsäure die gelbe Lösung des Dikaliumsalzes.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_{11}N_2S_2 = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4′-Dinitro-desoxybenzoin-disulfonsäure-(2.2′) mit Dimethylsulfat auf 150—160° (RUGGLI, PEYER, *Helv.* **9**, 948). — Krystalle (aus Acetylentetrachlorid). F: 231°. Unlöslich in verd. Natronlauge; beim Erwärmen entsteht eine violette Lösung.

IV. V. VI.

e) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Sulfonsäuren des Fluorenons $C_{13}H_8O$.

Fluorenon-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_8O_4S$, Formel V. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Fluoren-sulfonsäure-(2) durch Behandeln mit Permanganat-Lösung bei 25° (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 22). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad Fluorenon-sulfonsäure-(2)-chlorid; bei 170° entsteht 2-Chlor-fluorenon (C., *A. ch.* [10] **14**, 23, 26). In der Natronschmelze bei 305° erhält man 4′-Oxy-diphenyl-carbon-säure-(2) (C., G.; C.). — Kaliumsalz $KC_{13}H_7O_3S$ (130°). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (C., G.; C.).

Oxim $C_{13}H_9O_4NS = HO \cdot N : C_{13}H_7 \cdot SO_3H$. — Kaliumsalz $KC_{13}H_8O_4NS$ (130°). Gelbe Blättchen (aus Wasser). Weniger löslich in Wasser als das Kaliumsalz der Fluorenon-sulfon-säure-(2) (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 23).

Chlorid $C_{13}H_7O_3ClS = OC_{13}H_7 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Fluorenon-sulfonsaure-(2) und Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 23). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 192° (unkorr.) (C., GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C.). Schwer löslich in Benzol und Chloroform (C.).

Fluorenon-disulfonsäure-(2.7) $C_{13}H_8O_7S_2$, Formel VI (H 330). *B.* Aus Fluoren-disulfon-säure-(2.7) durch Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 37). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid bei 100° das Dichlorid, bei ca. 180° 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren (C., G.; C.). — Kaliumsalz. Citronen-gelbe Nadeln (aus Wasser) (C.).

Oxim $C_{13}H_9O_7NS_2 = HO \cdot N:C_{13}H_6(SO_3H)_2$. — Kaliumsalz $KC_{13}H_8O_7NS_2$. Citronengelbe Krystalle (aus Wasser) (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 37).

Dichlorid $C_{13}H_6O_5Cl_2S_2 = OC_{13}H_6(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **178**, 2261; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 37, 39). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221° (Maquennescher Block).

2. Sulfonsäuren des Anthrons $C_{14}H_{10}O$.

Anthron-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) bzw. **Anthranol-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4)** $C_{14}H_{10}O_4S$, Formel VII oder VIII bzw. desmotrope Formen (E I 79). *B.* Durch Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in der Siedehitze mit Eisenpulver und Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081) oder mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge (BATTEGAY, HUEBER, *Bl.* [4] **33**, 1096). — Löst sich in neutralen Lösungsmitteln oder in Säuren fast farblos; eine Spur Alkali färbt die Lösungen gelb (BAR., M.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. — Das Natriumsalz gibt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin braune Krystalle, die Wolle orangegelb färben (BAT., H.). Färbt Wolle in saurem Bade hellgelb, die Färbung geht durch Alkalien in Orangegelb über (BAT., H.). — Natriumsalz $NaC_{14}H_9O_4S$. Krystalle (aus Wasser) (BAT., H.; BAR., M.). — Bariumsalz $Ba(C_{14}H_9O_4S)_2$. Fast unlöslich in Wasser (BAT., H., *Bl.* [4] **33**, 1095). — Anilinsalz. Blaßrote Krystalle. F: ca. 283° (BAR., M., *Soc.* **125**, 1082).

VII. VIII. IX. X.

Anthron-(9)-sulfonsäure-(2 oder 3) bzw. **Anthranol-(9)-sulfonsäure-(2 oder 3)** $C_{14}H_{10}O_4S$, Formel IX bzw. X. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **89**, 370; *C.* **1924** I, 2011)

oder mit Eisen und Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — Die fast farblosen Lösungen in neutralen oder sauren Medien werden bei Zusatz von wenig Alkali gelb oder orange (BAR., M.). Bei Einw. von Natriumperoxyd in Wasser auf das Natriumsalz entsteht das Dinatriumsalz der Dihydrodianthron-disulfonsäure-(2.2′ oder 3.3′) (S. 201) (BAR., M.).

Natriumsalz der Enolform $NaC_{14}H_9O_4S$. Gelbe Blättchen (aus Natronlauge), die bis 130° nicht schmelzen (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **89**, 370, 372; *C.* **1924** I, 2011; vgl. a. BAR., M.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, die beim Zufügen von Alkali in Orangegelb übergeht; löslich in Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Anisol und Tetrachlorkohlenstoff (BAT., BR.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen bordeauxrot (BAT., BR.). Entfärbt Bromwasser und Jod-Kaliumjodid-Lösung sofort (BAT., BR.). Färbt Wolle grünlichgelb (BAT., BR.). — Natriumsalz der Ketonform $NaC_{14}H_9O_4S$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Enolform durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **89**, 371, 375; *C.* **1924** I, 2011). Blaßgelbe Blättchen, die bis 130° nicht schmelzen. Weniger löslich in Wasser als das Natriumsalz der Enolform. Die blaßgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei leichtem Erwärmen bordeauxrot; die Farbe verschwindet beim Abkühlen oder beim Eingießen in Wasser. Bei der Einw. von Alkalien entsteht die Enolform. Färbt Wolle in helleren Tönen als die Enolform. — Anilinsalz. F: 304—309° (Zers.) (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082).

Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.5) bzw. **Anthranol-(9)-disulfonsäure-(1.5)** $C_{14}H_{10}O_7S_2$, Formel XI bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Eisen und Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — Löst sich in neutralen Lösungsmitteln oder wäßr. Säuren fast farblos; eine Spur Alkali färbt die Lösungen orange (B., MA.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. — Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Natriumperoxyd in Wasser das Tetranatriumsalz der Dihydrodianthron-tetrasulfonsäure-(1.5.1′.5′) (S. 201) (B., MA.). — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_8O_7S_2$. Dunkel kupferfarbene Tafeln (aus Wasser) (B., MA.).

XI. (SO_3H, CO, CH_2, HO_3S) XII. (HO_3S, CO, SO_3H, CH_2) XIII. (CO, CH_2, HO_3S, SO_3H)

Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) bzw. **Anthranol-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5)** $C_{14}H_{10}O_7S_2$, Formel XII oder XIII bzw. desmotrope Formen (E I 79). *B.* Durch Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Eisen und Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — Löst sich in neutralen Lösungsmitteln oder wäßr. Säuren fast farblos; eine Spur Alkali färbt die Lösungen sofort orangegelb. — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_8O_7S_2$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser).

f) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

Sulfonsäuren des Benzanthrons $C_{17}H_{10}O$.

Benzanthron-sulfonsäure-(Bz 1) $C_{17}H_{10}O_4S$, Formel XIV. *B.* Bei der Oxydation von Benzanthron-sulfinsäure-(Bz 1) in wäßr. Lösung (I. G. Farbenind. 444123; *Frdl.* **15**, 731). Zur Bildung neben isomeren Verbindungen beim Erhitzen von Benzanthron mit konz. oder rauchender Schwefelsäure (British Dyestuffs Corp., Mitarb., D.R.P. 495366; *Frdl.* **16**, 1460) vgl. PRITCHARD, SIMONSEN, *Soc.* **1938**, 2048; IOFFE, MELTEWA, *Ž. obšč. Chim.* **9**, 1104; *C.* **1940** I, 1501; I., *Promyšl. org. Chim.* **6**, 95; *C.* **1940** I, 2152. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit methylalkoholischer Natronlauge auf 135° unter Druck entsteht Bz 1-Methoxy-benzanthron (I. G. Farbenind., D.R.P. 479286; *Frdl.* **16**, 1448).

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

Cyclohexandion-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_8O_5 = H_2C<\substack{CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2}>CH\cdot SO_3H$.
Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II **6**, 812.

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

Sulfonsäuren des Benzochinons-(1.4) $C_6H_4O_2$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$.

Benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) bzw. **5-Nitroso-2-methylamino-benzol-sulfonsäure-(1)** $C_7H_8O_4N_2S$, Formel XV bzw. XVI. *B.* Das Hydrochlorid bildet

XIV. (Formel: $\cdot SO_3H$; Ö) XV. (Formel: $N\cdot CH_3$; $\cdot SO_3H$; $N\cdot OH$) XVI. (Formel: $NH\cdot CH_3$; $\cdot SO_3H$; NO)

sich beim Behandeln von 2-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumnitrit und Salzsäure (HOUBEN, SCHREIBER, *B.* **53**, 2349). — Wurde nur in einer grünen Lösung und in Form von Salzen erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Beim Aufbewahren des Ammoniumsalzes in Natronlauge erhält man neben Methylamin und Ammoniak ein hellgrünes Produkt [vielleicht Natriumsalz der 4-Nitroso-phenol-sulfonsäure-(2)]. Farbreaktionen: H., SCHR. — Hydrochlorid. In trockenem Zustand beständig. — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_7O_4N_2S$. Dunkelblaue Krystalle (aus Methanol); ist in fein zerriebenem Zustand dunkelgrün. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech explosionsartig. Wird bei Einw. von konz. Natronlauge braun. — Natriumsalz. Grüne Nadeln. — Kaliumsalz. Grüne Blättchen (aus Alkohol). — Bariumsalz. Hellgrüne Nadeln.

c) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_2$

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel (H 330; E I 80). *Darst.* Durch portionsweises Einrühren von 350 g 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in ein Gemisch von 145 cm³ Salpetersäure (D: 1,42) und 400 cm³ Wasser bei 25—30° (MARTIN, FIESER, *Org. Synth.* **21** [1941], 91). — Normal-Redoxpotential bei 25° (p_H ≤ 5): 0,630 V (F., *Am. Soc.* **48**, 1105; vgl. a. CONANT, F., *Am. Soc.* **46**, 1879). — Beim Erwärmen mit Kalilauge auf 90° erhält man 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (F., *Am Soc.* 48, 1106). Beim Kochen mit Wismuthydroxyd in Wasser entsteht ein schwarzes, in Wasser lösliches Pulver (Haco-Ges. A.G., D.R.P. 418058; *C.* **1926** I, 231; *Frdl.* **15**, 1574). Gibt rote Färbungen mit Aminosäuren, die mit Hilfe dieser Reaktion in biologischen Flüssigkeiten colorimetrisch bestimmt werden können (FOLIN, *J. biol. Chem.* **51**, 377, 393; ELLINGHAUS, *H.* **145**, 40). — Ammoniumsalz. Orangegelbe Krystalle (FIE., *Am. Soc.* 48, 2929; MARTIN, FIE., *Org. Synth.* **21** [1941], 92). — Natriumsalz $NaC_{10}H_5O_5S$. Goldgelbe Krystalle. Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 434. — Kaliumsalz. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (FIE., *Am. Soc.* **48**, 1104; MARTIN, FIE., *Org. Synth.* **21** [1941], 93).

(Formel: O; :O; SO_3H)

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) bzw. **2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_7O_5NS$, Formel I bzw. II (H 331). Färbt mit Kobaltsalzen gebeizte Wolle hellrot (MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 715). — Komplexes Natrium-eisen(III)-salz $Na_3[Fe(C_{10}H_5O_5NS)_3]$ + aq (H 332). Ist das Naphtholgrün G des Handels (*Schultz Tab.* Nr. 6; M., SM., *Soc.* **119**, 706). Verhalten von Lösungen in Alkohol + Isoamylalkohol oder Benzylalkohol und in Aceton + Benzol beim Vermischen mit Wasser und Farbänderungen der entstehenden Schichten mit

I. (Formel: O; $:N\cdot OH$; SO_3H) II. (Formel: OH; $\cdot NO$; SO_3H) III. (Formel: $N\cdot OH$; :O; $HO_3S\cdot$) IV. (Formel: NO; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$)

verschiedenen Reagenzien: HOFMAN, *Pharm. Weekb.* **65**, 1194; *C.* **1929** I, 302. — Komplexes Kobalt(III)-salz $H_3[Co(C_{10}H_5O_5NS)_3]$. *B.* Durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), Zufügen von Kobalt(II)-chlorid und Salzsäure und Erhitzen zum Sieden; nur als Salz mit β-Naphthylamin (Syst. Nr. 1723) isoliert (M., SM., *Soc.* **119**, 710). — $[Co(NH_3)_5][Co(C_{10}H_5O_5NS)_3]$. *B.* Beim Behandeln der wäßr. Lösung des vorangehenden Salzes mit 5n-Ammoniak, Kobalt(II)-chlorid und Wasserstoffperoxyd

(M., SM., *Soc.* **119**, 706, 710). Rotes Krystallpulver. Die roten Lösungen in Wasser, verd. Alkohol oder Aceton färben sich beim Kochen mit Alkalien gelb unter Entwicklung von Ammoniak. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) bzw. **1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_7O_5NS$, Formel III bzw. IV auf S. 189 (H 332; E I 81). Zur Bildung aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (H 232) vgl. FELDMANN, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 406; *C.* **1926** I, 84. — Überführung in eine Disulfitverbindung: WOROSHTZOW, BOGDANOW, *B.* **62**, 77; Ж. **61**, 509; vgl. a. Bo., *Ž. obšč. Chim.* **2** [1932], 9; *C.* **1933** I, 2247. — Komplexes Natrium-eisen(III)-salz, Naphtholgrün B (H 332; E I 81). Diffusion in Gelatine und Adsorption durch Bariumsulfat, Eisenoxyd, basisches Magnesiumcarbonat und Kollodiumpulver: TRAUBE, DANNENBERG, *Bio. Z.* **198**, 219.

Naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) bzw. **N-Methyl-1-nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)** $C_{11}H_{10}O_4N_2S$, Formel V bzw. VI. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von N-Methyl-N-nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) in alkoh. Salzsäure (MORGAN, ROOKE, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 2 T; *C.* **1922** I, 1073). — Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). — Die salzsaure Lösung liefert beim Eindampfen zur Trockne oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid in Essigsäure [Naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäure-(6′) (Syst. Nr. 3707).

V. N·OH; :N·CH3; HO3S·   VI. NO; ·NH·CH3; HO3S·

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-disulfonsäure-(3.6) bzw. **1-Nitroso-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_7O_8NS_2$, Formel VII bzw. VIII, Nitroso-R-Säure. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (R-Säure) in salzsaurer Lösung (VAN KLOOSTER, *Am. Soc.* **43**, 747; vgl. a. R. MÖHLAU, H. TH. BUCHERER, Farbenchemisches Praktikum, 2. Aufl. [Berlin-Leipzig 1920], S. 140). — Das Natriumsalz gibt mit Eisen(II)-salzen ein grünes Produkt, mit Nickelsalzen eine bräunlichgelbe Färbung (VAN KL.). Die rote Färbung mit Kobaltsalzen kann zum Nachweis von Kobalt dienen. — Natriumsalz. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Methanol und Alkohol; 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,6 g (VAN KL.). — Komplexes Natrium-kobaltsalz. Amorphes rötliches Pulver, das sich in Wasser, Methanol und Alkohol mit tiefroter Farbe löst (VAN KL.). Färbt Wolle und Seide aus saurem Bad rot.

VII. N·OH; :O; HO3S·; ·SO3H   VIII. NO; ·OH; HO3S·; ·SO3H

Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_6O_8S_2$, Formel IX (H 333). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1n- und 1n-Salzsäure: +0,661 V; in 0,5n- wäßrig-alkoholischer Salzsäure (50% Alkohol): +0,652 V; in 1n-wäßrig-alkoholischer Salzsäure (50% Alkohol): +0,659 V (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879). — Überführung in Beizenfarbstoffe durch Kondensation mit 2-Amino-thiophenolen: CASSELLA & Co., D.R.P. 403273; *C.* **1925** I, 1021.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8) bzw. **2-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8)** $C_{10}H_8O_7N_2S_2$, Formel X bzw. XI. *B.* Beim Versetzen einer sodaalkalischen Lösung von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)-amid-(8) und Natriumnitrit mit 10%iger Schwefelsäure bei 0—5° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 467349; *Frdl.* **16**, 951). — Gelbgrünes Pulver. Schwer löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber, in Sodalösung mit orangegelber Farbe.

IX. O; :O; HO3S·; SO3H   X. H2N·O2S; O; :N·OH; SO3H   XI. H2N·O2S; OH; ·NO; SO3H   XII. HO3S; O; :O; HO3S·

Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{10}H_6O_8S_2$, Formel XII. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Krystallponceau 6R [Natriumsalz der 1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] (Syst. Nr. 2160) oder Crocein M (Syst. Nr. 2160) in salzsaurer Lösung (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 341, 344). — Wurde nicht rein erhalten. — Natriumsalz $Na_2C_{10}H_4O_8S_2$. Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2. *Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.4)* $C_{10}H_6O_2$

Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5S$, Formel XIII (H 333; E I 81). Normal-Redoxpotential bei 25° in 1n-Salzsäure: +0,532 V; in 0,2n- alkoh. Salzsäure (95% Alkohol): +0,552 V (CONANT, FIESER, *Am. Soc.* **44**, 2483, 2489). Redoxpotentiale bei 0° und 40°: C., F.

XIII. XIV. XV.

3-Brom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_5O_5BrS$, Formel XIV (X = H). Verbindung von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) mit 3-Brom-1.4-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Chinhydron der 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{12}O_{10}Br_2S_2 = C_{10}H_5O_5BrS + C_{10}H_7O_5BrS$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich bei der Oxydation kalter alkalischer Lösungen des Natriumsalzes der 2.4-Dibrom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) durch Luftsauerstoff; es entsteht daher beim Bromieren der Natriumsalze der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) und der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) unter Eiskühlung und Aufbewahren des Reaktionsgemisches an der Luft (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 172, 174). — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder verd. Chromschwefelsäure ein gelbes Chinon. Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid oder schwefliger Säure erhält man ein farbloses Hydrochinon, das beim Behandeln mit Eisenchlorid wieder in das Chinhydron übergeht. — $NaC_{10}H_4O_5BrS + NaC_{10}H_6O_5BrS$. Braunrote Krystalle mit grünlichem Metallglanz. Löslich in Wasser mit blaustichig roter Farbe.

2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_4O_5Br_2S$, Formel XIV (X = Br). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung auf die Natriumsalze der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und -(8), 4-Brom-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) und Naphthol-(1)-disulfonsaure-(3.8) (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 175, 176). — Das Natriumsalz gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein farbloses Hydrochinon. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit p-Toluidin in Alkohol erhält man 3-Brom-2-p-toluidino-5-sulfo-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4). — $NaC_{10}H_3O_5Br_2S + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkalien mit roter Farbe, die beim Aufbewahren oder Erwärmen in ein schwaches Braunrot übergeht.

3-Brom-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_5O_8BrS_2$, Formel XIV (X = SO_3H). *B.* Das Natriumsalz entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln von 4-Brom-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit 1 Mol Brom in essigsaurer Lösung (HELLER, *Z. ang. Ch.* **41**, 176). — Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit verdünnter schwefliger Säure ein farbloses Hydrochinon. — $Na_2C_{10}H_3O_8BrS_2$. Rote Nadeln (aus verd. Natriumchlorid-Lösung). Löslich in Alkalien mit gelbgrüner, beim Erwärmen in Gelbbraun übergehender Farbe.

3-Brom-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_5O_8BrS_2$, Formel XV. Vgl. die Angaben im Artikel Naphthol-(1)-disulfonsaure-(3.6), S. 159.

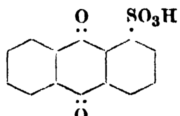
d) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. *Sulfonsäuren des Anthrachinons-(1.2)* $C_{14}H_8O_2$.

Anthrachinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-(1.2) durch Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung, Ansäuern mit Schwefelsäure und nachfolgendes Oxydieren mit Chromsäure (FIESER, *Am. Soc.* **50**, 469). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Oxydation von 1-Amino-anthrol-(2)-sulfonsäure-(4) mit 25%iger Salpetersäure (F., *Am. Soc.* **50**, 470). — Normal-Redoxpotential in 0,1n-Salzsäure bei 25°: +0,530 V (F., *Am. Soc.* **50**, 467). — Wird durch Alkalien zersetzt. Gibt mit $NaHSO_3$ eine farblose Additionsverbindung. Das Ammoniumsalz liefert mit methylalkoholischer Schwefelsäure 2-Methoxy-anthrachinon-(1.4). Reagiert mit aromatischen Aminen unter Bildung roter, alkalilöslicher Anilinochinone. — $NH_4C_{14}H_7O_5S$. Dunkelrote Prismen (aus Ammoniumnitrat-Lösung). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; die Lösungen zersetzen sich schnell. — $NaC_{14}H_7O_5S$. Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. *Sulfonsäuren des Anthrachinons-(9.10)* $C_{14}H_8O_2$



Anthrachinon-sulfonsäure-(1), Anthrachinon-α-sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel (H 335; E I 81). *B.* Ausbeuten an Anthrachinon-sulfonsäure-(1) bei der Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen (H 335) s. bei Anthrachinon (E II 7, 712); vgl. a. PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 29 T; *C.* **1923** I, 1541; LAUER, *J. pr.* [2] **130** [1931], 214; **135** [1932], 173. — *Darst.* Man verreibt 208 g trockenes Anthrachinon innig mit 4 g geschlämmtem Quecksilberoxyd oder Quecksilber(II)-sulfat, trägt unter Rühren in 200 g kaltes 20%iges Oleum ein, rührt bei 50° bis zur vollständigen Lösung, erwärmt innerhalb 1 Stde. auf 130—135°, läßt während weiterer 2 Stdn. 50 g 60%iges Oleum (oder 75 g 40%iges Oleum) zutropfen, rührt noch 1 Stde. bei 135° und reinigt über das Kaliumsalz (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 219; F.-D., *Helv.* **10**, 199; vgl. a. F.-D., *J. pr.* [2] **131** [1931], 374). Man gibt unter starkem Rühren 100 g Anthrachinon zu einem auf 100° erwärmten Gemisch von 120 g 19—22%igem Oleum und 1 g Quecksilberoxyd und rührt 45—60 Min. bei 147—152°; Reinigung über das Kaliumsalz (SCOTT, ALLEN, *Org. Synth.* **18** [1938], 72; Coll. Vol. II [1943], 539). Technische Darstellung: ANONYMUS, *Chem. and. Ind.* **44** [1925], 1221.

Gelbe Blättchen, die lufttrocken 3 H_2O enthalten. Schmilzt wasserfrei bei 218° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 199). Sehr leicht löslich in Wasser (F.-D.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: +0,195 V (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1389; C., FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879). Redoxpotentiale bei 25° und wechselndem p_H: C., Mitarb.; bei 0° und 40° in 0,1 n- und 1 n-Salzsäure: C., F., *Am. Soc.* **44**, 2483. Wirkung als Sauerstoff-Überträger bei der photochemischen Oxydation von Salzen des Bleis, Chroms und Antimons und von Arsen(III)-oxyd: ECKERT, *B.* **58**, 317. Beschleunigt die reduzierende Wirkung von Natriumsulfid auf Azofarbstoffe (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1080).

Das Natriumsalz gibt bei der trockenen Destillation im Kupferrohr Anthrachinon und wenig 1-Oxy-anthrachinon (PERKIN, SEWELL, *Soc.* **123**, 3035, 3040). Die Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) zu Anthron-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) (S. 187; vgl. E I 81) erfolgt auch beim Erhitzen mit Eisenpulver und Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081) oder mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge (BATTEGAY, HUEBER, *Bl.* [4] **33**, 1096). Beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht entwickelt sich Chlor, und man erhält 1-Chlor-anthrachinon (ECKERT, *B.* **60**, 1691). Beim Belichten einer Lösung in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht freies Brom, aber kein Bromanthrachinon (E., *B.* **60**, 1693). Zur Umwandlung in Anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberverbindungen (H 335) vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 225; LAUER, *J. pr.* [2] **135** [1932], 194; unter bestimmten Bedingungen kann das so gebildete Anthrachinon teilweise zu Anthrachinon-sulfonsäure-(2) sulfuriert werden (L.; vgl. a. ROUX, MARTINET, *C. r.* **172**, 386; CLOUGH, *J. Soc. Dyers Col.* **38** [1922], 300; *C.* **1923** I, 317; COPPENS, *R.* 44, 917; MEYER, *C. r.* **183**, 521; *Bl.* [4] **41**, 1632). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Alkylmercaptanen in Natronlauge in guter Ausbeute 1-Alkylmercapto-anthrachinone (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2108; HOFFMAN, R., *Am. Soc.* **45**, 1831). — Zur Bestimmung neben Anthrachinon-sulfonsäure-(2) erhitzt man mit Kaliumchlorat und Salzsäure und ermittelt den Schmelzpunkt des entstandenen Gemisches aus 1- und 2-Chlor-anthrachinon (COPPENS, *R.* **44**, 914, 915).

Salze der Anthrachinon-sulfonsäure-(1): FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 200. — $NH_4C_{14}H_7O_5S$. Gelbe Blättchen. 100 cm³ wäßr. Lösungen enthalten bei 18° 1,45 g; sehr leicht löslich in siedendem Wasser. — $NaC_{14}H_7O_5S + H_2O$ (vgl. H 336). Gelbe Blättchen. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,18, bei 100° 5,1 g. — $KC_{14}H_7O_5S$ (vgl. H 336). Gelbe Bättchen. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,086, bei 100° 3,81 g. — $Cu(C_{14}H_7O_5S)_2 + 8\,H_2O$. Hellgrüne Krystalle. — $Mg(C_{14}H_7O_5S)_2 + 16\,H_2O$. Citronengelbe Krystalle. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,012, bei 100° 4,79 g. — $Ca(C_{14}H_7O_5S)_2 + 3\,H_2O$ (vgl. E I 82). Citronengelbe Krystalle. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,406, bei 100° 1,82 g. — $Sr(C_{14}H_7O_5S)_2 + 3\,H_2O$ (vgl. H 336). Citronengelbe Krystalle. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,116, bei 100° 0,705 g. — $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2 + H_2O$ (vgl. H 336; E I 82). Citronengelbe Krystalle. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,040, bei 100° 0,100 g. — $Zn(C_{14}H_7O_5S)_2 + 8\,H_2O$. Hellgelbe Krystalle. — $Cd(C_{14}H_7O_5S)_2 + 16\,H_2O$. Hellgelbe Krystalle. — $Pb(C_{14}H_7O_5S)_2 + 6\,H_2O$ (vgl. H 336; E I 82). Hellgelbe Krystalle. — $Mn(C_{14}H_7O_5S)_2 + 16\,H_2O$. Bräunliche Krystalle. — $Fe(C_{14}H_7O_5S)_2 + 8\,H_2O$. Braune Krystalle. — $Co(C_{14}H_7O_5S)_2 + 8\,H_2O$. Bräunlichrote Krystalle. — $Ni(C_{14}H_7O_5S)_2 + 8\,H_2O$. Grüne Krystalle.

Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-methylester $C_{15}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Dimethylsulfat bei 160—170° (COPPENS, *R.* **44**, 913). — Hellorangefarben. F: 192—193°. Sublimiert bei 150° und 0,3—0,6 mm. Unlöslich in Chloroform.

5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel I (X = Cl) (H 336; E I 82). *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine salzsaure Lösung von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (ECKERT, *B.* **60**, 1692). Zur Bildung durch Erwärmen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Salzsäure und Natriumchlorat (H 336) vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 210. — Citronengelbe Prismen mit 4 H_2O (aus Salzsäure oder Eisessig). F: 236—237° (unkorr.; Zers.) (F.-D.). Löst sich bei 18° in 2 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Chlorbenzol und Eisessig (F.-D.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (F.-D.). — Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 230° 5-Chlor-1-brom-anthrachinon (F.-D.). — Salze: FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 215. — $NaC_{14}H_6O_5ClS + 0,5\ H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 95 Tln. Wasser. — $KC_{14}H_6O_5ClS + 2\ H_2O$ (vgl. H 336). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 260 Tln. Wasser. — $Mg(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 8\ H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 295 Tln. Wasser. — $Ca(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 2\ H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 780 Tln. Wasser. — $Ni(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 8\ H_2O$. Grüne Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 710 Tln. Wasser.

8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel II (X = Cl) (H 336). Zur Bildung durch Erwärmen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Natriumchlorat und Salzsäure vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 211. — Gelbe Prismen mit 3 H_2O. F: 183—184° (unkorr.; Zers.) (F.-D., *Helv.* **10**, 214, 215). — Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 210° 8-Chlor-1-brom-anthrachinon. — $NaC_{14}H_6O_5ClS + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 73, bei 100° in 7 Tln. Wasser. — $KC_{14}H_6O_5ClS + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 235, bei 100° in 18 Tln. Wasser. — $Mg(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 6\ H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 200, bei 100° in 35 Tln. Wasser. — $Ca(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 260, bei 100° in 51 Tln. Wasser. — $Ba(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 3\ H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 560, bei 100° in 100 Tln. Wasser. — $Ni(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 6H_2O$. Grünes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 225 Tln. Wasser.

5-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5BrS$, Formel I (X = Br) (H 336). Zur Bildung durch Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Brom und Wasser auf 200° vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 211. — Gelbe Nadeln mit 2,5 H_2O (aus Aceton). F: 265—266° (unkorr.; Zers.). — $KC_{14}H_6O_5BrS + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS$, Formel I (X = NO_2) (H 336; E I 82). Beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht entstehen geringe Mengen 5-Chlor-1-nitro-anthrachinon (ECKERT, *B.* **60**, 1693). — Gibt beim Erwärmen mit Glucose und Kaliumcarbonat in Wasser eine rote Färbung; die Reaktion kann zur colorimetrischen Bestimmung von Glucose benutzt werden (MILROY, *Biochem. J.* **19**, 747).

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS$, Formel II (X = NO_2) (H 337; E I 82). Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser 8-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (British Dyestuffs Corp., SHEPHERDSON, HAILWOOD, D.R.P. 481704; *Frdl.* **16**, 1323). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Glucose und Natronlauge entsteht das Dinatriumsalz der Indanthren-disulfonsäure-(8.8′) (B. D. C., SH., H.). Beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht erhält man geringe Mengen 8-Chlor-1-nitro-anthrachinon (ECKERT, *B.* **60**, 1693).

I. (O, SO_3H; X, O) II. (X, O, SO_3H; O) III. (O, SO_3H; O)

Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-β-sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S$, Formel III (H 337; E I 83). *B.* Wird bei der Sulfurierung von Anthrachinon (vgl. H 337; E I 83) durch rauchende Schwefelsäure (23,6% SO_3) ohne Katalysator im Rohr auf ca. 156° praktisch als einziges Reaktionsprodukt erhalten (COPPENS, *R.* **44**, 918, 921; vgl. a. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 198; **11**, 197); Ausbeuten an Anthrachinon-sulfonsäure-(2) bei der Sulfurierung von Anthrachinon unter anderen Bedingungen s. E II 7, 712 im Artikel Anthrachinon. — *Darst.* Man erwärmt 100 g Anthrachinon 3 Stdn. unter Rühren mit 125 g 18%igem Oleum auf 135°, kühlt auf 50° ab, fügt innerhalb 5 Min. 80 g 66%iges Oleum hinzu und erwärmt weitere 4 Stdn. auf 110° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 217); bei Anwendung von quecksilberhaltigem Ausgangsmaterial setzt man etwas Natriumchlorid zu (M. ILJINSKY in J. HOUBEN, W. FISCHER, Das Anthracen und die Anthrachinone [Leipzig 1929], S. 236).

Gelbe Blättchen mit 3 H_2O (aus Wasser); lösungsmittelfreie Krystalle (aus Eisessig), die unscharf unter Zersetzung schmelzen (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 218). Löst sich in etwa 1,5 Tln. Wasser (F.-D.). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: + 0,187 V (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1388, 1394); in 0,5—1,0 n-wäßrig-alkoholischer Salzsäure (50% Alkohol): + 0,197 V

(C., FIESER, *Am. Soc.* 44, 2489; 46, 1879; vgl. C., LUTZ, *Am. Soc.* 45, 1050). Redoxpotentiale bei verschiedenem p_H bei 24°: C., L., *Am. Soc.* 46, 1257; bei 25°: C., Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1388; bei 0°, 25° und 40°: C., F., *Am. Soc.* 44, 2483, 2487.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2) gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinasbest in Phosphatpuffer-Lösung (p_H: ca 6,4) Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2) (S. 204) (CONANT, FIESER, *J. biol. Chem.* 62, 627). Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2) bildet sich auch bei der elektrolytischen Reduktion der freien Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung an einer Platinkathode bei 70° oder des Natriumsalzes in alkal. Lösung an einer Eisenkathode bei 85° (EBBERTS, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* 45, 51; *C.* 1924 II, 330) sowie (neben anderen Produkten) bei der Reduktion mit Rongalit in alkal. Lösung (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* 89, 369; *C.* 1924 I, 2011). Bei längerer elektrolytischer Reduktion der freien Säure an Platin erfolgt weitergehende Veränderung (E., L.). Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in siedender Natronlauge (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* 89, 370; *C.* 1924 I, 2011) oder mit Eisenfeilspänen und heißer verdunnter Salzsäure (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* 125, 1081) Anthron-(9)-sulfonsäure-(2 oder 3) (S. 187). Reduktion durch Schwefeldioxyd oder Glucose in alkal. Lösung im Licht: PFEILSTICKER, *Bio. Z.* 199, 8. Bei der Bestrahlung einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht bildet sich unter Chlorentwicklung 2-Chlor-anthrachinon (ECKERT, *B.* 58, 318). Bei der Belichtung in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht freies Brom, aber kein Bromanthrachinon (E., *B.* 60, 1693). Spaltet beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auch in Gegenwart von Katalysatoren bis auf 210° die Sulfogruppe nicht ab (FIERZ-DAVID, *Helv.* 10, 225). Reagiert mit Butylmercaptan in alkal. Lösung nicht oder nur in geringem Umfang (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* 43, 2109). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und Kalinatron unter Durchleiten von Luft auf 180° (vgl. E I 83) entsteht 10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. Nr. 3603) (BASF, D.R.P. 329246; *C.* 1921 II, 314; *Frdl.* 13, 420).

Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes wirkt gerbend (BASF, D.R.P. 409984; *C.* 1925 I, 2136; *Frdl.* 14, 584). Das Natriumsalz kann zum Desensibilisieren photographischer Schichten dienen (I. G. Farbenind., D.R.P. 472095; *C.* 1929 II, 123). Eine mit anthrachinon-β-sulfonsaurem Natrium versetzte alkalische $Na_2S_2O_4$-Lösung wird als Absorptionsmittel für Sauerstoff in der Gasanalyse vorgeschlagen (FIESER, *Am. Soc.* 46, 2639). Anwendung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) zum mikrochemischen Nachweis verschiedener Amine und Alkaloide: ROSENTHALER, *Mikroch.* 3, 80; *C.* 1926 I, 1865. — Bestimmung neben Anthrachinon-sulfonsäure-(1) s. S. 192.

Salze der Anthrachinon-sulfonsäure-(2). $NH_4C_{14}H_7O_5S$. Hellgelbe Blättchen. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 4,99, bei 100° 45,9 g (FIERZ-DAVID, *Helv.* 10, 218). — $NaC_{14}H_7O_5S + H_2O$ („Silbersalz") (H 338). Braunlichgelbe Würfel (F.-D., *Helv.* 10, 218). 100 cm³ Wasser von 15° lösen 0,59 g (F.-D., *Helv.* 11, 198); bei 20° lösen sich ca. 4,3 g in 1000 g Wasser und ca. 6,2 g in 1000 g 5%iger Salzsäure (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* 42 [1923], 27 T). — $KC_{14}H_7O_5S$. Bräunlichgelbe Blättchen. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,89, bei 100° 12,4 g (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Cu(C_{14}H_7O_5S)_2 + H_2O$. Gelbgrün, mikrokrystallinisch (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Mg(C_{14}H_7O_5S)_2$. Hellgelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,356, bei 100° 1,032 g (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Ca(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$ (H 338). Hellgelb, mikrokrystallinisch. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,137, bei 100° 0,552 g (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Sr(C_{14}H_7O_5S)_2 + H_2O$. Hellgelb, mikrokrystallinisch. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,097, bei 100° 0,508 g (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2 + H_2O$ (H 338). Hellgelb. 100 cm³ waßr. Lösung enthalten bei 18° 0,034, bei 100° 0,213 g (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Zn(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$. Hell gelbbraun, mikrokrystallinisch (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Cd(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Zinksalz (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Mn(C_{14}H_7O_5S)_2 + 2H_2O$. Bräunlich, mikrokrystallinisch (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Fe(C_{14}H_7O_5S)_2 + 6H_2O$. Braun, mikrokrystallinisch (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Co(C_{14}H_7O_5S)_2 + 6H_2O$. Rotbraun, mikrokrystallinisch (F.-D., *Helv.* 10, 218). — $Ni(C_{14}H_7O_5S)_2 + 6H_2O$. Grün (F.-D., *Helv.* 10, 218).

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ (vgl. H 338). *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Dimethylsulfat bei 160° bis 170° (COPPENS, *R.* 44, 913). Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid (E I 83) und Methanol (C.). — Krystalle (aus Chloroform). F: 163,6—164,2°. Im Vakuum sublimierbar.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{12}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 339). Ein nach den Angaben von HEFFTER (*B.* 28, 2262) hergestelltes Präparat bildete Krystalle (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 138—141° (COPPENS, *R.* 44, 912).

5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel I. *B.* Neben 1.6-Dichlor-anthrachinon beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (FIERZ-DAVID, *Helv.* 10, 212). — Gelbe Blättchen mit 3 H_2O (aus Eisessig). F: 248—249° (unkorr.; Zers.). Löst sich bei 18° in ca. 4 Tln. Wasser; schwer löslich in Aceton und Chlorbenzol. — $KC_{14}H_6O_5ClS$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 580 Tln.

Wasser. — $Ca(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 6400 Tln. Wasser.

6-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel II. *B.* Neben 2.6-Dichlor-anthrachinon beim Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Natriumchlorat und verd. Salzsäure (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 225) und beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Sonnenlicht (ECKERT, *B.* **60**, 1692). — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (F.-D., *Helv.* **10**, 224). — $NaC_{14}H_6O_5ClS$. Schwer löslich in Wasser (E.). — $Ba(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Gibt bei 160° das Krystallwasser ab (F.-D.).

Chlorid $C_{14}H_6O_4Cl_2S = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. Tiefgelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 202° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 226).

I. II. III. IV.

7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel III (H 339). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Sonnenlicht (ECKERT, *B.* **60**, 1692). Zur Bildung durch Erwärmen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Natriumchlorat und Salzsäure vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 226. — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (F.-D., *Helv.* **10**, 224). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser (E.). — $Ba(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (F.-D.).

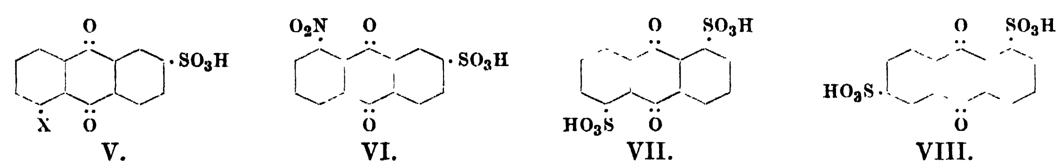
Chlorid $C_{14}H_6O_4Cl_2S = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ (E I 83). *B.* Aus dem Natriumsalz der 7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Phosphorpentachlorid (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 227). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 176°.

8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5ClS$, Formel IV. *B.* Als Hauptprodukt bei 2-stdg. Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 213). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{14}H_6O_5ClS + 1(?) H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Löst sich bei 18° in 50 Tln. Wasser. — $Ca(C_{14}H_6O_5ClS)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Löst sich bei 18° in 75 Tln. Wasser.

5-Brom-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_5BrS$, Formel V (X = Br). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) mit Brom und Wasser auf 220° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 212). — Gelbe, leicht verwitternde Blättchen mit 4(?) H_2O (aus Eisessig). F: 268—269° (unkorr.).

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_7NS$, Formel V ($X = NO_2$) (H 339). Zur Bildung durch Nitrierung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure vgl. a. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 206. — F: 255—256° (Zers.) (F.-D.). — Beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht bilden sich geringe Mengen 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon (ECKERT, *B.* **60**, 1693). Gibt beim Erhitzen mit 4 Mol Brom im Rohr auf 210° 1.6-Dibrom-anthrachinon (BATTEGAY, CLAUDIN, *Bl.* [4] **29**, 1023). Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 230° unter Druck in Gegenwart von Bariumchlorid entsteht 1.6-Diamino-anthrachinon (B., CL., *Bl.* [4] **29**, 1030).

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_7O_7NS$, Formel VI (H 340). Zur Bildung aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Salpeterschwefelsäure vgl. a. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 206. — F: 249—250° (Zers.) (F.-D.). — Liefert beim Erhitzen mit 4 Mol Brom auf 210° 1.7-Dibrom-anthrachinon (BATTEGAY, CLAUDIN, *Bl.* [4] **29**, 1023). Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 230° unter Druck in Gegenwart von Bariumchlorid 1.7-Diamino-anthrachinon (B., CL., *Bl.* [4] **29**, 1030).



V. VI. VII. VIII.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel VII (H 340; E I 84). Zur Bildung bei der Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber (H 340) vgl. a. die Angaben im Artikel Anthrachinon, E II 7, 412. — *Darst.* durch Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilberoxyd: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der

Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 223; vgl. F.-D., *Helv.* **10**, 201. — Gelbe Nadeln mit 4 H_2O (aus Salzsäure) oder gelbe Tafeln mit 4 H_2O (aus Essigsäure oder starker Ameisensäure). F: 310—311° (unkorr.; Zers.); schmilzt bei raschem Erhitzen oberhalb 100° im Krystallwasser (F.-D., *Helv.* **10**, 203). Die wasserfreie Säure löst sich bei 15° in ca. 1,5 Tln. Wasser oder Alkohol und in ca. 10 Tln. Eisessig, Ameisensäure oder Isoamylalkohol; schwerer löslich in Aceton und Chlorbenzol (F.-D.). In konz. Schwefelsäure löst sich das Tetrahydrat ziemlich leicht mit goldgelber Farbe, die wasserfreie Säure sehr schwer und mit schwacher Färbung (F.-D.). Absorptionsspektrum in Natronlauge: Moir, *Soc.* **1927**, 1811. Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: + 0,239 V (Conant, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1390; C., Fieser, *Am. Soc.* **46**, 1879). Redoxpotentiale bei verschiedenem p_H bei 24°: C., Lutz, *Am. Soc.* **46**, 1257; bei 25°: C., Mitarb.; bei 0° und 40°: C., Fieser, *Am. Soc.* **44**, 2483.

Liefert beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen und verd. Salzsäure Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.5) (Barnett, Matthews, *Soc.* **125**, 1081). Bei der Bestrahlung einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht bildet sich 5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Eckert, *B.* **60**, 1692). Bei der Abspaltung der Sulfogruppen durch 8-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von Quecksilbersalzen auf 210° (vgl. H 341) werden ca. 74% Anthrachinon zurückgebildet (Fierz-David, *Helv.* **10**, 225).

Salze der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5): Fierz-David, *Helv.* **10**, 215, 216. — $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 44, bei 100° in 13 Tln. Wasser. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 54, bei 100° in 2,3 Tln. Wasser. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 145, bei 100° in 28 Tln. Wasser. — $CuC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Grüne Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 33 Tln. Wasser. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 49, bei 100° in 5,5 Tln. Wasser. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 3\,H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° wie bei 100° in 108 Tln. Wasser. — $SrC_{14}H_6O_8S_2 + 3\,H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 360 Tln. Wasser. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 2\,H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 18° und bei 100° in 2100 Tln. Wasser. — $ZnC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 21, bei 100° in 15 Tln. Wasser. — $CdC_{14}H_6O_8S_2 + 7\,H_2O$. Gelb. Löst sich bei 18° in 34 Tln. Wasser. — $PbC_{14}H_6O_8S_2 + 4\,H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 900, bei 100° in 300 Tln. Wasser. — $MnC_{14}H_6O_8S_2 + 6\,H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). — $FeC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Gelbbraune Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 36 Tln. Wasser. — $CoC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 35 Tln. Wasser. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Grüne Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 75 Tln. Wasser.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen der wasserfreien Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) oder des Dikaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid auf 120—125° (Fierz-David, *Helv.* **10**, 203). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 265—270° (Zers.). Leicht löslich in Nitrobenzol, sehr schwer in Chlorbenzol und Eisessig. — Wird durch siedendes Wasser unvollständig, durch warme konzentrierte Schwefelsäure oder siedende 1—2%ige Natronlauge quantitativ verseift. Gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 220° fast quantitativ 1.5-Dichlor-anthrachinon. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)-dianilid und etwas 1.5-Dianilino-anthrachinon.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)-diamid $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2 = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und konz. Ammoniak (Fierz-David, *Helv.* **10**, 204). — Schmilzt oberhalb 350°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel VIII auf S. 195 (H 341). *B.* Zur Bildung durch Erwärmen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Natriumsulfit-Lösung (H 341) vgl. Fierz-David, *Helv.* **10**, 206. Entsteht bei der Sulfurierung von Anthrachinon (vgl. E II 7, 712) nur in geringer Menge (F.-D., *Helv.* **10**, 202). — Gelbe Nadeln mit 5 H_2O (aus Salzsäure) oder goldgelbe Prismen mit 5 H_2O (aus Eisessig). Das Pentahydrat geht im Vakuum in ein luftbeständiges Hydrat mit 2,5 H_2O über; die wasserfreie Säure ist ein grauweißes Pulver, das an der Luft 2,5 H_2O aufnimmt. F: 215—217° (unkorr.; Zers.) (F.-D., *Helv.* **10**, 207, 214). Löst sich bei 18° in 1 Tl. Wasser (F.-D., *Helv.* **10**, 215). — Salze: F.-D., *Helv.* **10**, 215. $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 19, bei 100° in 3 Tln. Wasser. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 3\,H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 25, bei 100° in 6 Tln. Wasser. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2 + 1{,}5\,H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 95, bei 100° in 7 Tln. Wasser. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 7, bei 100° in 2,5 Tln. Wasser. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 5\,H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 65, bei 100° in 6 Tln. Wasser. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 2\,H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 1500, bei 100° in 650 Tln. Wasser. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 8\,H_2O$. Grüne Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 50 Tln. Wasser.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2$ = $ClO_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol). F: 197—198° (Zers.) (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 207). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die freie Säure über. Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam verseift. Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid im Rohr auf 180—190° 1.6-Dichlor-anthrachinon.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel IX auf S. 198 (H 341). Zur Bildung bei der Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilberoxyd vgl. FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 201, 202. Zur Bildung durch Erwärmen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Natriumsulfit-Lösung vgl. F.-D., *Helv.* **10**, 206, 208. — Gelbes Krystallpulver mit 4 H_2O (aus Eisessig); schmilzt bei 120° im Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Salze: F.-D., *Helv.* **10**, 215. $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 12, bei 100° in 2 Tln. Wasser. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 10, bei 100° in 2 Tln. Wasser. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 23, bei 100° in 2 Tln. Wasser. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 10H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 3 Tln., bei 100° in 1 Tl. Wasser. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 6, bei 100° in 3 Tln. Wasser. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 2,5H_2O$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Löst sich bei 18° in 530, bei 100° in 90 Tln. Wasser. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 10H_2O$. Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). 1 Tl. löst sich bei 18° in 2 Tln. Wasser.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2$ = $ClO_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Bei 15—20-stdg. Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid auf 120° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 209). — Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 231—232° (Zers.). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 220°. Wird durch siedendes Wasser, verd. Natronlauge oder 90%ige Schwefelsäure leicht verseift.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel X auf S. 198 (H 341; E I 84). *Darstellung* durch Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilberoxyd: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 223; vgl. F.-D., *Helv.* **10**, 201. — Gelbe Nadeln mit 5 H_2O (aus Wasser). F: 293—294° (unkorr.; Zers.) (F.-D., *Helv.* **10**, 214, 215). Löst sich bei 18° in 1,5 Tln. Wasser (F.-D.). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: + 0,206 V (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1389; C., FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879). Redoxpotential bei 25° und verschiedenem p_H: C., Mitarb. — Beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen und verd. Salzsäure erhält man Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). Beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht entsteht 1.8-Dichlor-anthrachinon (ECKERT, *B.* **60**, 1691). Gibt beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 1.8-Dichlor-anthrachinon und 8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1); reagiert analog mit Brom und Wasser beim Erhitzen im Rohr (F.-D., *Helv.* **10**, 211). Bei der Abspaltung der Sulfogruppen durch 8-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von Quecksilbersalzen auf 210° (vgl. H 342) werden ca. 78% Anthrachinon zurückgebildet (F.-D., *Helv.* **10**, 225). Liefert beim Kochen mit Methylmercaptan und Natronlauge 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) und 1.8-Bis-methylmercapto-anthrachinon (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2106, 2114).

Salze der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8): FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 215, 216. — $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 102, bei 100° in 7 Tln. Wasser. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 95, bei 100° in 8 Tln. Wasser. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 565, bei 100° in 45 Tln. Wasser. — $CuC_{14}H_6O_8S_2 + 7H_2O$. Grüne Tafeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 63 Tln. Wasser. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 100, bei 100° in 14 Tln. Wasser. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 5,5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 1400, bei 100° in 88 Tln. Wasser. — $SrC_{14}H_6O_8S_2 + 3,5H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 2500, bei 100° in 500 Tln. Wasser. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 3,5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° und bei 100° in 3600 Tln. Wasser. — $ZnC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 83 Tln. Wasser. — $CdC_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 230 Tln. Wasser. — $PbC_{14}H_6O_8S_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 850 Tln. Wasser. — $MnC_{14}H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 100 Tln. Wasser. — $FeC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 93 Tln. Wasser. — $CoC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 178 Tln. Wasser. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Nadeln (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 132 Tln. Wasser.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2$ = $ClO_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$. Gelbe Krystalle. F: 222—223° (Zers.) (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 206). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Chlorbenzol, schwer in Eisessig. — Wird beim Kochen mit Wasser

leicht verseift. Beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad erhält man Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8)-dianilid und wenig 1.8-Dianilino-anthrachinon.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8)-diamid $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2 = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. Schmilzt oberhalb 340° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 205).

IX. X. XI. XII.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel XI (H 342; E I 84). *Darstellung* durch Sulfurierung von Anthrachinon: FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 219. Reinigung über das Anilinsalz: PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 27 T; *C.* **1923** I, 1541. — Krystalle mit 6 H_2O (aus verd. Salzsäure) (F.-D.). Löst sich in ca. 1,2 Tln. Wasser (F.-D.). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: + 0,228 V (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1388; C., FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879). Redoxpotentiale bei verschiedenem p_H bei 24°: C., LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1257; bei 25°: C., Mitarb.; bei 0° und 40°: C., F., *Am. Soc.* **44**, 2483. — Beim Kochen mit Natriumchlorat und Salzsäure (F.-D., *Helv.* **10**, 226) und beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht (ECKERT, *B.* **60**, 1692) erhält man 6-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und wenig 2.6-Dichlor-anthrachinon. Spaltet beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auch in Gegenwart von Katalysatoren bis auf 210° die Sulfogruppen nicht ab (F.-D., *Helv.* **10**, 225). — Die wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes wirkt gerbend (BASF, D.R.P. 409984; *C.* **1925** I, 2136; *Frdl.* **14**, 584).

Salze der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6): FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 221. — $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 5,48, bei 100° 31,2 g. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Bräunlichgelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 3,90, bei 100° 18,33 g. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,47, bei 100° 7,82 g. — Die folgenden Salze sind mikrokrystallinisch. — $CuC_{14}H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Grün. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 3H_2O$. Hellgelb. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 2,47 g. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Hellgelb. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,53, bei 100° 2,37 g. — $SrC_{14}H_6O_8S_2$. Hellgelb. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,235, bei 100° 0,380 g. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Hellgelb. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,043, bei 100° 0,165 g. — $ZnC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Hellgelb. — $PbC_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Hellgelb. — $FeC_{14}H_6O_8S_2 + 8H_2O$. Braun. — $CoC_{14}H_6O_8S_2 + 8H_2O$. Rot. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 8H_2O$. Grün.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$ (E I 84). Gelbe Blättchen (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 223). — Wird beim Kochen mit Wasser nur langsam verseift.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_8O_8S_2$, Formel XII (H 342; E I 84). *Darstellung* durch Sulfurierung von Anthrachinon: FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 219. Reinigung über das Anilinsalz: PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 28 T; *C.* **1923** I, 1541. — Ließ sich nicht krystallisiert erhalten (F.-D., *Helv.* **10**, 221). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: + 0,229 V (CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1389; C., FIESER, *Am. Soc.* **46**, 1879); bei 24° in 0,2n-salzsaurem 75%ig. Aceton: + 0,218 V (C., LUTZ, *Am. Soc.* **49**, 1085). Redoxpotentiale bei verschiedenem p_H bei 24°: C., L., *Am. Soc.* **46**, 1257; bei 25°: C., Mitarb.; C., L., *Am. Soc.* **45**, 1050; bei 0° und 40°: C., F., *Am. Soc.* **44**, 2483.

Das Dinatriumsalz gibt beim Erhitzen mit Barytwasser und Natriumchlorat im Autoklaven auf 170—180° 2.7-Dioxy-anthrachinon (HALL, PERKIN, *Soc.* **123**, 2036). Geht bei 40-stdg. Kochen mit Natriumchlorat und Salzsäure teilweise in 7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) über (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 226); 7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) bildet sich auch beim Bestrahlen einer salzsauren Lösung mit Sonnenlicht, neben geringeren Mengen einer isomeren Verbindung (?) (ECKERT, *B.* **60**, 1692). Spaltet beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auch in Gegenwart von Katalysatoren bis auf 210° die Sulfogruppen nicht ab (F.-D., *Helv.* **10**, 225). — Photodynamische Wirkung auf Infusorien: METZNER, *Bio. Z.* **148**, 503.

Salze der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7): FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 221, 222. — $(NH_4)_2C_{14}H_6O_8S_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 18,10 g. — $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + 4H_2O$. Bräunlichgelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 30,53 g. — $K_2C_{14}H_6O_8S_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 12,17 g. — $CuC_{14}H_6O_8S_2 + 6H_2O$. Hellgelb. — $MgC_{14}H_6O_8S_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 29,06 g. — $CaC_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 5,06, bei 100° 6,24 g. — $SrC_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Bräunlichgelbe Nadeln. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,65, bei 100° 1,32 g. — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + H_2O$. Bräunlichgelb, mikrokrystallinisch. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,247, bei 100° 0,403 g. —

$ZnC_{14}H_6O_8S_2 + 4 H_2O$. Hellgelb. — $PbC_{14}H_6O_8S_2 + 2 H_2O$. Hellgelb. — $FeC_{14}H_6O_8S_2 + 6 H_2O$. Braun. — $CoC_{14}H_6O_8S_2 + 6 H_2O$. Rot. — $NiC_{14}H_6O_8S_2 + 6 H_2O$. Grün.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ (E I 84). Wird beim Kochen mit Wasser nur langsam verseift (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 223).

3. ***Sulfonsäuren des Phenanthrenchinons-(1.2)*** $C_{14}H_8O_2$.

Phenanthrenchinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_8O_5S$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 1.2-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(4) mit Chromschwefelsäure (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1904). — Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: +0,651 V; in wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Lithiumchlorid bei 25°: +0,685 V (F., *Am. Soc.* **51**, 3102). — Das in Wasser suspendierte Natriumsalz färbt sich bei Zusatz von verd. Natronlauge grün und geht beim Erwärmen mit gelber Farbe in Lösung; beim Versetzen einer gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit 6n-Natronlauge erhält man sofort eine gelbe Lösung; die gelben Lösungen färben sich bei sofortigem Ansäuern wieder rot, enthalten aber nach 1-stdg. Aufbewahren das Natriumsalz der 1.2-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(4) (F., *Am. Soc.* **51**, 1897, 1904). Umwandlung in 1.2-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(4) erfolgt auch bei der Einw. von p-Toluidin auf eine heiße wäßrige Lösung des Natriumsalzes (F., *Am. Soc.* **51**, 1905). — $NaC_{14}H_7O_5S + H_2O$ (bei 100° im Vakuum). Rote Tafeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser (F., *Am. Soc.* **51**, 1904).

4. ***Sulfonsäuren des Phenanthrenchinons-(3.4)*** $C_{14}H_8O_2$.

Phenanthrenchinon-(3.4)-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_8O_5S$, Formel II. *B.* Man löst Phenanthrenchinon-(3.4) in wäßr. $NaHSO_3$-Lösung, versetzt mit konz. Schwefelsäure, kocht und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 947). — Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: +0,664 V; in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Lithiumchlorid: + 0,677 V (F., *Am. Soc.* **51**, 3102). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Wasser oder Alkohol 1-p-Toluidino-phenanthrenchinon-(3.4) (Syst. Nr. 1685) (F., *Am. Soc.* **51**, 948). — $NH_4C_{14}H_7O_5S$ + aq. Dunkelrote Tafeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch (F., *Am. Soc.* **51**, 947).

O; :O; SO_3H — I. | SO_3H; O O — II. | O O; SO_3H — III. | O O; $\cdot SO_3H$ — IV.

5. ***Sulfonsäuren des Phenanthrenchinons-(9.10)*** $C_{14}H_8O_2$.

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_8O_5S$, Formel III. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren-sulfonsäure-(1) mit Chromessigsäure bei 100° (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2468). — Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1n-Salzsäure: +0,465 V (F., *Am. Soc.* **51**, 3105). — $KC_{14}H_7O_5S$. Orangegelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali verschwindet; löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe (F., *Am. Soc.* **51**, 2468).

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5S$, Formel IV. *B.* Durch Oxydation von Phenanthren-sulfonsäure-(2) mit Chromessigsäure (MICHAELIS, SCHUBERT, *J. biol. Chem.* **119** [1937], 134). — Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: +0,466 V; in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Lithiumchlorid: +0,490 V (F., *Am. Soc.* **51**, 3105). — $KC_{14}H_7O_5S$ (bei 110—120°). Krystalle (M., SCH.).

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_5S$, Formel V auf S. 200 (H 343). Normal-Redoxpotential bei 25° in 0,1 n-Salzsäure: +0,472 V (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 3105).

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

Sulfonsäuren des 2-Methyl-anthrachinons $C_{15}H_{10}O_2$.

2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{15}H_{10}O_5S$, Formel VI auf S. 200 (E I 85). *Darst.* Durch Erhitzen von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon mit wäßr. Na_2SO_3-Lösung in Gegenwart von Kupfer im Autoklaven auf 135° (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 645, 653). — Gelbe Nadeln mit $2 H_2O$ (aus 25%iger Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser mit hellgelber Farbe, leicht in heißem Eisessig und in heißer konzentrierter Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. — Spaltet beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat oder 15%igem Oleum in Gegenwart von wenig Quecksilberoxyd auf 120—130° die Sulfogruppe ab. — $NaC_{15}H_9O_5S + 2 H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. — $KC_{15}H_9O_5S$. Nadeln.

Chlorid $C_{15}H_9O_4ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid auf 120° (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 654). — Nicht rein erhalten. Gelbes, zersetzliches Pulver. F: ca. 165°. — Liefert beim Erhitzen mit Chlorbenzol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff geringe Mengen einer Verbindung $C_{15}H_8O_4S$ (s. u.).

V. VI. VII. VIII.

Verbindung $C_{15}H_8O_4S$ („2-Methylen-1-anthrachinonsulfen"; vielleicht Formel VII). *B.* s. o. — Blaßgelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 221—222° (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 655). — Gibt bei der Einw. von Wasser 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1), beim Behandeln mit Anilin in Chlorbenzol 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-anilid.

2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(4) $C_{15}H_{10}O_5S$, Formel VIII. *B.* Durch Oxydation von 3.3'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1')-disulfid mit siedender konzentrierter Salpetersäure (RUGGLI, MERZ, *Helv.* **12**, 90). — Blaßgelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus konz. Salzsäure). Liefert beim Kochen mit Natriumchlorat und Salzsäure 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_{15}H_9O_5S$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Das Bariumsalz und das Bleisalz sind in Wasser schwer löslich.

2-Methyl-anthrachinon-disulfonsäure-(1.4) $C_{15}H_{10}O_8S_2$, Formel IX. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Dirhodan-2-methyl-anthrachinon mit heißer konzentrierter Salpetersäure (RUGGLI, MERZ, *Helv.* **12**, 97). — Krystalle mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natriumchlorat und Salzsäure 1.4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon. — $K_2C_{15}H_8O_8S_2$. Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser).

2-Methyl-anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) $C_{15}H_{10}O_8S_2$, Formel X. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon mit wäßr. Na_2SO_3-Lösung (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 657). — Gelbe Prismen mit 5 H_2O (aus 25%iger Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Eisessig und siedender konzentrierter Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Natriumsalz $Na_2H_{15}H_8O_8S_2$ (bei 140°). Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). — Bleisalz. Nadeln.

IX. X. XI. XII.

2-Methyl-anthrachinon-disulfonsäure-(1.2¹) $C_{15}H_{10}O_8S_2$, Formel XI. *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-brommethyl-anthrachinon mit wäßr. Na_2SO_3-Lösung im Autoklaven auf 120° (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 668). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 210—220° 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(2¹). — $K_2C_{15}H_8O_8S_2$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

e) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1.2-Benzo-anthrachinon-sulfonsäure-(x), „Naphthanthrachinonsulfonsäure" $C_{18}H_{10}O_5S$, Formel XII (H 343). Redoxpotentiale bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1257. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes wirkt gerbend (BASF, D.R.P. 409984; *C.* **1925** I, 2136; *Frdl.* **14**, 584).

f) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

Anthanthron-sulfonsäure-(4) $C_{22}H_{10}O_5S$, Formel I. *B.* Durch Behandlung von Anthanthron (E II 7, 783) mit rauchender Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 495368; *Frdl.* **16**, 1413). — Orangebraune Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. —

Liefert beim Behandeln mit Chlor oder Natriumchlorat in 4%iger Salzsäure bei ca. 90° 4-Chlor-anthanthron (E II 7, 783); reagiert analog mit Kaliumbromat, Kaliumbromid und Salzsäure unter Bildung von 4-Brom-anthanthron.

I. (O, SO_3H, O) II. (HO_3S, O, SO_3H, O) III. [HO_3S{, CH, CO]$_2$

Anthanthron-disulfonsäure-(4.10) $C_{22}H_{10}O_8S_2$, Formel II. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8')-disulfonsäure-(4.4') (S. 231) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 495368; *Frdl.* **16**, 1413). — Orangegelbe Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Natriumchlorat und 4%iger Salzsäure bei 90° 4.10-Dichlor-anthanthron; reagiert analog mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und 4%iger Salzsäure unter Bildung von 4.10-Dibrom-anthanthron.

g) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

Dihydrodianthron-disulfonsäure-(2.2' oder 3.3') (Dianthron-β.β'-disulfonsäure) $C_{28}H_{18}O_8S_2$, Formel III bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von Anthron-(9)-sulfonsäure-(2 oder 3) (S. 187) mit Natriumperoxyd in Wasser (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — $Na_2C_{28}H_{16}O_8S_2$. Gelbe Krystalle. p_H einer wäßr. Lösung: B., M.

Dihydrodianthron-tetrasulfonsäure-(1.5.1'.5') (Dianthron-1.5.1'.5'-tetrasulfonsäure) $C_{28}H_{18}O_{14}S_4$, Formel IV bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.5) mit Natriumperoxyd in Wasser (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — $Na_4C_{28}H_{14}O_{14}S_4 + 1\,H_2O$. Orangefarbene Krystalle. p_H einer wäßr. Lösung: B., M.

Dihydrodianthron-tetrasulfonsäure-(1.8.1'.8' oder 4.5.4'.5') (Dianthron-α.α.α'.α'-tetrasulfonsäure) $C_{28}H_{18}O_{14}S_4$, Formel V oder VI bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) mit Natriumperoxyd in Wasser (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1081). — $Na_4C_{28}H_{14}O_{14}S_4$. Orangefarbene Krystalle. p_H einer wäßr. Lösung: B., M.

IV. [HO_3S, CH, CO, SO_3H]$_2$ V. [HO_3S, SO_3H, CH, CO]$_2$ VI. [CH, CO, HO_3S, SO_3H]$_2$

3. Sulfonsäuren der Tetraoxo-Verbindungen.

Pentacendichinon-(5.14; 7.12)-disulfonsäure von Philippi, Seka $C_{22}H_{10}O_{10}S_2$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von Pentacendichinon-(5.14; 7.12) (E II 7, 868) mit 10 Tln. Schwefeltrioxyd und $2^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure im Rohr auf 190° (PHILIPPI, SEKA, *M.* **45**, 266). — Reinheit fraglich. Graugrün. Ist bei 325° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Acetanhydrid, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Natriumsalz, Kaliumsalz und Calciumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser, Bariumsalz und Bleisalz sind unlöslich in Wasser.

VII. (O, O, O, O, $(SO_3H)_2$)

Pentacendichinon-(5.14; 7.12)-disulfonsäure von Hernler, Bruns $C_{22}H_{10}O_{10}S_2$, Formel VII. *B.* Beim Erwärmen von Pentacendichinon-(5.14;7.12) mit 2 Tln. 45—50%igem Oleum in Gegenwart von wenig Quecksilber auf 130° (HERNLER, BRUNS, *M.* **53/54**, 653). — Nicht rein erhalten. Sehr hygroskopisch. Mikrokrystallinisch (aus Essigsäure + Acetanhydrid). Färbt sich von 280° an dunkel und erweicht bei ca. 390°, schmilzt nicht bis 500°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, löslich in Aceton, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Kalischmelze bei 180—200° ein Gemisch von isomeren Tetraoxy-pentacendichinonen-(5.14; 7.12), das sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst. — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_{22}H_8O_{10}S_2$. Hellgelbes mikrokrystallines Pulver von relativ geringer Lichtempfindlichkeit. Verändert sich nicht bis 500°. [BEHRLE]

G. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

2-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(5), Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-salicylaldehyd $C_7H_6O_5S$, Formel I (H 345). *B.* Durch Reduktion von 5-Sulfo-salicylsäure mit Natriumamalgam in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Borsäure in schwach salzsaurer Lösung (WEIL, BRIMMER, *B.* 55, 302). — Natriumsalz. Krystallisiert aus Wasser beim Eindunsten im Vakuum mit 2 H_2O (BLAU, *M.* 18 [1897], 132), aus der heißen gesättigten Lösung mit 1,5 H_2O (W., BR.).

3-Nitro-salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) $C_7H_5O_7NS$, Formel II. *B.* Durch Nitrieren von Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 318997; *C.* **1920** IV, 43; *Frdl.* **13**, 345). — Pulver. Löst sich in Wasser farblos, in verd. Sodalösung mit orangegelber Farbe. — Überführung in einen von Triphenylmethan abgeleiteten Azofarbstoff durch Kondensation mit N-Äthyl-N-benzyl-metanilsäure, Reduktion, Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol: Ges. f. chem. Ind. Basel.

I. (CHO, ·OH, HO_3S·) II. (CHO, ·OH, HO_3S·, ·NO_2) III. (CHO, ·OH, HO_3S·, ·SO_3H) IV. (CO·CH_3, ·SO_3H, O·CH_3)

2-Oxy-benzaldehyd-disulfonsäure-(3.5), Salicylaldehyd-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-salicylaldehyd $C_7H_6O_8S_2$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Disulfo-salicylsäure (S. 234) mit Natriumamalgam in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Borsäure in schwach saurer Lösung (WEIL, BRIMMER, *B.* 55, 303). — $K_2C_7H_4O_8S_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $BaC_7H_4O_8S_2 + 2{,}5\,H_2O$. Krystalle.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

4-Methoxy-acetophenon-sulfonsäure-(3) $C_9H_{10}O_5S$, Formel IV. *B.* Bei langsamem Eintragen von 4-Methoxy-acetophenon in überschüssige rauchende Schwefelsäure (30% SO_3) bei 5° (BOGERT, CURTIN, *Am. Soc.* 45, 2163). — Leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Alkalischmelze. — $NaC_9H_9O_5S$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Das feuchte Salz färbt sich am Sonnenlicht rosa.

Methylester $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (BOGERT, CURTIN, *Am. Soc.* 45, 2163). — Flüssig.

ω.ω.ω-Trichlor-4-äthoxy-acetophenon-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_5Cl_3S = CCl_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von ω.ω.ω-Trichlor-4-äthoxy-acetophenon mit konz. Schwefelsäure auf 80—100° (HOUBEN, FISCHER, *B.* **60**, 1766). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 105—111°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Äther. — Spaltet beim Behandeln mit verd. Alkalien sehr leicht Chloroform ab.

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

5-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(3 oder 4), 5-Oxy-tetralon-(1)-sulfonsäure-(3 oder 4) $C_{10}H_{10}O_5S$, Formel V oder VI (R = H). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 10-tägigem Kochen von 1.5-Dioxy-naphthalin mit etwas mehr als 2 Mol konzentrierter wäßriger $NaHSO_3$-Lösung (FUCHS, STIX, *B.* 55, 664). — Das Natriumsalz gibt mit ammoniakalisch-alkalischer Silbernitrat-Lösung sofort einen Silberspiegel. Ist gegen Säuren und Alkalilaugen auch beim Kochen beständig. Gibt mit Phenylhydrazin in warmer essigsaurer Lösung das entsprechende Phenylhydrazon (F: 203° [Zers.]). — Natriumsalz $NaC_{10}H_9O_5S$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen und Bildung eines geringen Sublimats von 1.5-Dioxy-naphthalin. Färbt konz. Schwefelsäure anfangs grün, später goldgelb. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumdicarbonat-Lösung verschwindet.

5-Methoxy-tetralon-(1)-sulfonsäure-(3 oder 4) $C_{11}H_{12}O_5S$, Formel V oder VI (R = CH_3). — Natriumsalz $NaC_{11}H_{11}O_5S$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf das Natriumsalz der 5-Oxy-tetralon-(1)-sulfonsäure-(3 oder 4) (FUCHS, STIX, *B.* 55, 666). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

V. VI. VII. VIII.

1.5-Dioxy-tetralin-disulfonsäure-(1.3 oder 1.4) $C_{10}H_{12}O_8S_2$, Formel VII oder VIII. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei ca. 30-tägigem Kochen von 1.5-Dioxy-naphthalin mit etwas mehr als 2 Mol $NaHSO_3$-Lösung (FUCHS, STIX, *B.* 55, 663). — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser oder Behandeln mit 1n-Natronlauge 5-Oxy-tetralon-(1)-sulfonsäure-(3 oder 4) (F., ST., *B.* 55, 664). Bei der Einw. von Ammoniakgas wird anscheinend ein Hydroxyl durch NH_2 ersetzt (F., ST., *B.* 55, 661). — Dinatriumsalz $Na_2C_{10}H_{10}O_8S_2$. Gelbes Krystallpulver. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die auf Zusatz von etwas Wasserstoffperoxyd in Olivgrün, bei nachfolgendem Zusatz von Alkali in Braun übergeht.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1-Oxy-2-acetyl-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_5S$, Formel IX auf S. 204 (R = CH_3) (H 347). F: 127°; gibt mit 2-Propionyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) keine Schmelzpunktsdepression (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2844). Löslich in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1).

Azin $C_{24}H_{20}O_8N_2S_2$ = $[HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot C(CH_3):N-]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketazin (E II 8, 178) mit konz. Schwefelsäure (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2844). — Rote wasserhaltige Krystalle. Färbt sich von 120° an braun; F: 233° bis 236° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure 2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4).

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1-Oxy-2-propionyl-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Propionyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_5S$, Formel IX auf S. 204 (R = C_2H_5). *B.* Beim Aufbewahren von 2-Propionyl-naphthol-(1) mit konz. Schwefelsäure (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2843). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 127° (Zers.); gibt mit 2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) keine Schmelzpunktsdepression. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Sodalösung mit gelblicher Farbe. — Liefert in Eisessig-Lösung mit 1 Mol Brom 4-Brom-2-propionyl-naphthol-(1), mit 2 Mol Brom 4-Brom-2-[α-brom-propionyl]-naphthol-(1). Wird durch konz. Salzsäure bei 100° nicht verändert. Gibt bei der Destillation mit konz. Schwefelsäure und wenig Wasser 2-Propionyl-naphthol-(1).

Azin $C_{26}H_{24}O_8N_2S_2$ = $[HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot C(C_2H_5):N-]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Äthyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketazin (E II 8, 179) mit konz. Schwefelsaure (FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *B.* 58, 2843). — Sehr hygroskopische, rote Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 234° und 240°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure 2-Propionyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4).

d) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

4-Oxy-benzophenon-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{10}O_5S$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) mit Phenol auf 180—210° (ORNDORFF, SHERWOOD, *Am. Soc.* 45, 488). Neben anderen Produkten beim Erhitzen eines Gemisches der Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid (S. 216) mit überschüssigem Phenol auf 135—140° (O., SH.). — Rosa Blättchen mit 1 H_2O (aus konz. Salzsäure).

Schmilzt bei ca. 80° im Krystallwasser und wird dann wieder fest. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt beim Erhitzen auf 80—110° eine Verbindung $C_{13}H_8O_4S$ (s. u.), beim Erhitzen auf 135—140° Phenolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) und 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742). Beim Erhitzen mit Phenol auf 135° erhält man Phenolsulfonphthalein und geringe Mengen eines in Natriumdicarbonat-Lösung unlöslichen Produkts. — Bariumsalz $Ba(C_{13}H_9O_5S)_2$. Rot. Löslich in Wasser.

Verbindung $C_{13}H_8O_4S = O:C_6H_4:C<\frac{C_6H_4}{O}>SO_2$(?). *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung auf 80—110° (Orndorff, Sherwood, *Am. Soc.* 45, 489). — Dunkelrote, sehr hygroskopische Masse. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in Wasser mit bernsteingelber Farbe.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

6-Oxy-3-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{14}H_{12}O_5S$, Formel X. *B.* Beim Erhitzen von 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) mit p-Kresol und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 100—110° (Orndorff, Beach, *Am. Soc.* 50, 1420). — Krystallpulver. F: 90°. — Zersetzt sich leicht unter Bildung von p-Kresol und 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid. Gibt bei der Kalischmelze 5-Methyl-salicylsäure. Liefert beim Erhitzen mit p-Kresol 2.7-Dimethyl-sulfonfluoran (Syst. Nr. 2952). — Ammoniumsalz $NH_4C_{14}H_{11}O_5S$. Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: Gill, *Am. Soc.* 50, 1420.

IX. [Formel: OH, ·CO·R, SO_3H] X. [Formel: SO_3H, ·CO·, CH_3, OH] XI. [Formel: SO_3H, ·CO·, CH_3, ·OH, $CH(CH_3)_2$]

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$.

4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{17}H_{18}O_5S$, Formel XI. *B.* Neben Thymolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2725) bei längerem Erhitzen von 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) mit Thymol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 105—110° (Orndorff, Cornwell, *Am. Soc.* 48, 985). — Krystalle mit 2 H_2O (aus konz. Salzsäure). Unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in warmem Benzol, Toluol und Petroläther, sehr leicht in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die durch Säuren zerstört wird. — Zersetzt sich oberhalb 150°, in Gegenwart von Zinkchlorid bei 135°, unter Bildung von Thymolsulfonphthalein und 2-Sulfobenzoesäure-endoanhydrid. Beim Erwärmen mit Thymol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 85° erhält man Thymolsulfonphthalein. Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 200—220° p-Thymotinsäure (E II 10, 171). — Ammoniumsalz $NH_4C_{17}H_{17}O_5S$. Beständig. — Bariumsalz $Ba(C_{17}H_{17}O_5S)_2 + 6H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (Vieweg, *Am. Soc.* 48, 986).

e) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

10-Oxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(1) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-sulfonsäure-(1) [Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(1)]** $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel I bzw. II. Absorptionsspektrum in Natronlauge: Moir, *Soc.* 1927, 1811. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinon-sulfonsäure-(1), S. 192]: Conant, Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1396.

10-Oxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(2) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-sulfonsäure-(2) [Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2)]** $C_{14}H_{10}O_5S$, Formel III bzw. IV. *B.* Aus Anthrachinon-sulfon-

[Formel I: CO, SO_3H, CH, OH] [Formel II: OH, SO_3H, OH] [Formel III: CO, ·SO_3H, CH, OH] [Formel IV: OH, ·SO_3H, OH]

I. II. III. IV.

säure-(2) (S. 193) bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinasbest in Phosphatpuffer-Lösung (p_H: ca. 6,4) unter geringem Überdruck (Conant, Fieser, *J. biol. Chem.* 62, 627), bei der elektrolytischen Reduktion der freien Säure in wäßr. Lösung an Platinkathoden bei 70° oder des

Natriumsalzes in alkal. Lösung an Eisenkathoden bei 85° (EBBERTS, LOWY, *Trans. am. elektroch. Soc.* **45**, 51; *C.* **1924** II, 330) sowie (neben anderen Produkten) bei der Reduktion des Natriumsalzes mit Rongalit (BATTEGAY, BRANDT, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **89**, 369; *C.* **1924** I, 2011). — Nur in Lösung erhalten. Zum Redoxpotential vgl. CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1394. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinon-sulfonsäure-(2)]: C., Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1396. — Die Lösung der freien Säure ist grün, die des Natriumsalzes dunkelrot; beim Behandeln der Lösungen mit Luft wird Anthrachinonsulfonsäure-(2) regeneriert (E., L.). — Über Bestimmung von Methämoglobin mit Hilfe von anthrahydrochinon-sulfonsaurem Natrium vgl. C., F.

10-Oxy-anthron-(9)-disulfonsäure-(1.5) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-disulfonsäure-(1.5) [Anthrahydrochinon-disulfonsäure-(1.5)]** $C_{14}H_{10}O_8S_2$, Formel V bzw. VI. Absorptionsspektrum in Natronlauge: MOIR, *Soc.* **1927**, 1811. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5), S. 195]: CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1396.

V. VI. VII. VIII.

10-Oxy-anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-disulfonsäure-(1.8) [Anthrahydrochinon-disulfonsäure-(1.8)]** $C_{14}H_{10}O_8S_2$, Formel VII bzw. VIII. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinondisulfonsäure-(1.8), S. 197]: CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1396.

10-Oxy-anthron-(9)-disulfonsäure-(2.6) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-disulfonsäure-(2.6) [Anthrahydrochinon-disulfonsäure-(2.6)]** $C_{14}H_{10}O_8S_2$, Formel IX bzw. X. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinondisulfonsäure-(2.6), S. 198]: CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1396. — Über Bestimmung von Methämoglobin mit Hilfe von Anthrahydrochinon-disulfonsäure-(2.6) vgl. C., FIESER, *J. biol. Chem.* **62**, 625.

IX. X.

10-Oxy-anthron-(9)-disulfonsäure-(2.7) bzw. **9.10-Dioxy-anthracen-disulfonsäure-(2.7) [Anthrahydrochinon-disulfonsäure-(2.7)]** $C_{14}H_{10}O_8S_2$, Formel XI bzw. XII. Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen [berechnet aus dem Redoxpotential der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), S. 198]: CONANT, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1396.

XI. XII.

f) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Benzoyl-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{12}O_5S$, Formel I auf S. 206. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Pulver. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-benzoyl-naphthalins*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-sulfonsäure-(3), 4-Benzoyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{17}H_{12}O_5S$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Pulver. Löslich in Alkalilaugen und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 180—190° 4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin.

I. (CO·C₆H₅; ·OH; HO₃S·) II. (CO·C₆H₅; ·SO₃H; OH) III. (CO·C₆H₅; HO₃S; OH) (?)

4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin-sulfonsäure-(5)(?), 4-Benzoyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)(?) $C_{17}H_{12}O_5S$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Pulver. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-2-benzoyl-naphthalins*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Benzoyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{12}O_5S$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsaure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469) oder in konz. Natronlauge bei 70° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418034; *Frdl.* **15**, 300). — Pulver. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

IV. (OH; ·CO·C₆H₅; SO₃H) V. (OH; ·CO·C₆H₅; HO₃S) (?) VI. Cl·C₆H₃(OH)·C(C₆H₄·SO₃H):C₆H₃(:O)·Cl

1-Oxy-2-benzoyl-naphthalin-sulfonsäure-(5)(?), 2-Benzoyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)(?) $C_{17}H_{12}O_5S$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit Benzotrichlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 378908; *C.* **1923** IV, 593; *Frdl.* **14**, 469). — Pulver. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

g) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des Benzochinon-(1.2)-[2-oxy-diphenylmethids]*** $C_{19}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:O$.

4-Chlor-benzochinon-(1.2)-[4-chlor-2-oxy-2′-sulfo-diphenylmethid] (Hydrat des Sulfonfluorescein-dichlorids) $C_{19}H_{12}O_5Cl_2S$, Formel VI. *B.* Aus dem Sulton des 3.6-Dichlor-9-oxy-9-[2-sulfo-phenyl]-xanthens (Syst. Nr. 2952) durch Kochen mit 20%iger Natronlauge und Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure (ORNDORFF, VOSE, *Am. Soc.* **46**, 1909). — Rote, schwach pleochroitische Krystalle. Rhombisch (?). Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz.

2. ***Sulfonsäuren des 4′-Oxy-fuchsons*** $C_{19}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:O$.

4′-Oxy-fuchson-sulfonsäure-(2″) $C_{19}H_{14}O_5S$, Formel VII, ist desmotrop mit Phenolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725 (vgl. E I **19**, 649).

VII. HO·C₆H₄·C(C₆H₄·SO₃H):C₆H₄:O VIII. HO·C₆H₃(CH₃)·C(C₆H₄·SO₃H):C₆H₃(CH₃):O

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 4′-Oxy-2.2′-dimethyl-fuchsons*** $C_{21}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_5):C_6H_3(CH_3):O$.

4′-Oxy-2.2′-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2″) $C_{21}H_{18}O_5S$, Formel VIII, ist desmotrop mit m-Kresolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725.

4'-Methoxy-2.2'-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2''), m-Kresolsulfonphthalein-monomethyläther $C_{22}H_{20}O_5S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H):C_6H_3(CH_3):O$ s. Syst. Nr. 2725.

2. ***Sulfonsäuren des 4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchsons*** $C_{21}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):C_6H_3(CH_3):O$.

4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{21}H_{18}O_5S$, Formel IX, ist desmotrop mit o-Kresolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725 (vgl. E I **19**, 650).

IX. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H):C_6H_3(CH_3):O$ X. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H):C_6H_2(CH_3)_2:O$

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{22}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des 4'-Oxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-fuchsons*** $C_{23}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5):C_6H_2(CH_3)_2:O$.

4'-Oxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{23}H_{22}O_5S$, Formel X, ist desmotrop mit p-Xylenolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725.

2. ***Sulfonsäuren des 4'-Oxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-fuchsons*** $C_{23}H_{22}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5):C_6H_2(CH_3)_2:O$.

4'-Oxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{23}H_{22}O_5S$, Formel XI, ist desmotrop mit vic. m-Xylenolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725.

XI. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H):C_6H_2(CH_3)_2:O$ XII. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H):C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$

4. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{30}O_2$.

4'-Oxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{27}H_{30}O_5S$, Formel XII, ist desmotrop mit Thymolsulfonphthalein, Syst. Nr. 2725 (vgl. E I **19**, 650).

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäuren des Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-ons-(3)*** $C_6H_8O_3 = H_2C<\begin{matrix}C(OH):C(OH)\\CH_2 — CH_2\end{matrix}>CO$.

Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-on-(3)-sulfonsäure-(5) (?) $C_6H_8O_6S = H_2C<\begin{matrix}C(OH)=C(OH)\\CH(SO_3H)\cdot CH_2\end{matrix}>CO$ (?). — Natriumsalz $NaC_6H_7O_6S$. *B.* Bei langsamem Zusatz von 3%igem Wasserstoffperoxyd zu einer wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes der Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.3)-disulfonsäure-(3.5) (?) (S. 208) auf dem Wasserbad (Fuchs, Elsner, *B.* **57**, 1226, 1228). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Die Lösung in Aceton fluorescicrt grünrot. Die hellbraune wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rotviolett umschlägt und durch Wasserstoffperoxyd zerstört wird. Reduziert Fehlingsche Lösung. Wird durch Permanganat zersetzt. Reagiert in Abwesenheit von Wasser in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht mit Brom; bei der Jodzahl-Bestimmung nach Hanus werden 2 Atome Halogen aufgenommen. Gibt mit Diazomethan in Aceton den Monomethyläther (s. u.).

Monomethyläther $C_7H_{10}O_6S = H_2C<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3):C(OH)\\CH(SO_3H)—CH_2\end{matrix}>CO$ oder $H_2C<\begin{matrix}C(OH):C(O\cdot CH_3)\\CH(SO_3H)—CH_2\end{matrix}>CO$ (?). — Natriumsalz $NaC_7H_9O_6S$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Diazomethan in Aceton (Fuchs, Elsner, *B.* **57**, 1229). Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reagiert mit Brom wie die vorangehende Verbindung.

Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.3)-disulfonsäure-(3.5) (?) $C_6H_{10}O_9S_2$ = $H_2C<{C(OH)=C(OH) \atop CH(SO_3H)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot SO_3H$ (?). — Dinatriumsalz $Na_2C_6H_8O_9S_2$. *B.* Bei 4 Wochen langem Erhitzen von Pyrogallol mit $NaHSO_3$-Lösung auf 100°, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Zinn(II)-chlorid (FUCHS, ELSNER, *B.* 57, 1227). Bräunliche hygroskopische Krystallmasse. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Wasser mit hellbrauner Farbe. Alkal. Lösungen sind dunkelbraun. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rotviolett umschlägt. Gibt bei vorsichtiger Behandlung mit Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad das Natriumsalz der Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-on-(3)-sulfonsäure-(5) (?) (S. 207). Reagiert in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Ausschluß von Wasser nicht mit Brom; bei der Jodzahl-Bestimmung nach HANUS werden 2 Atome Halogen aufgenommen.

2. ***Sulfonsäuren des Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-ons-(4)*** $C_6H_8O_3$ = $H_2C<{C(OH):C(OH) \atop CO\text{———}CH_2}>CH_2$.

Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-on-(4)-sulfonsäure-(6)(?) $C_6H_8O_6S$ = $H_2C<{C(OH):C(OH) \atop CO\text{———}CH_2}>CH\cdot SO_3H$ (?). — Natriumsalz $NaC_6H_7O_6S$. *B.* Bei langsamem Zusatz von 3%igem Wasserstoffperoxyd zu einer wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes der Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.4)-disulfonsäure-(4.6) (?) (s. u.) auf dem Wasserbad (FUCHS, ELSNER, *B.* 57, 1228). Krystallpulver. Gleicht in Eigenschaften und chemischem Verhalten dem Natriumsalz der Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-on-(3)-sulfonsäure-(5) (?) (S. 207).

Monomethyläther $C_7H_{10}O_6S$ = $H_2C<{C(O\cdot CH_3):C(OH) \atop CO\text{———}CH_2}>CH\cdot SO_3H$ oder $H_2C<{C(OH):C(O\cdot CH_3) \atop CO\text{———}CH_2}>CH\cdot SO_3H$ (?). — Natriumsalz $NaC_7H_9O_6S$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Diazomethan in Aceton (FUCHS, ELSNER, *B.* 57, 1229). Gibt mit Eisenchlorid eine blaßviolette Färbung.

Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.4)-disulfonsäure-(4.6) (?) $C_6H_{10}O_9S_2$ = $H_2C<{C(OH)\text{———}C(OH) \atop C(OH)(SO_3H)\cdot CH_2}>CH\cdot SO_3H$ (?). — Dinatriumsalz $Na_2C_6H_8O_9S_2$. *B.* Entsteht aus Oxyhydrochinon und $NaHSO_3$ analog Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.3)-disulfonsäure-(3.5) (?) (s. o.) (FUCHS, ELSNER, *B.* 57, 1228). Hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Wasser mit hellrötlicher Farbe. Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig das Natriumsalz des Cyclohexen-(1)-diol-(1.2)-on-(4)-sulfonsäure-(6)-phenylhydrazons (?) (Syst. Nr. 2061) (F., E.; F., Priv.-Mitt.). Gleicht in den übrigen Reaktionen dem Dinatriumsalz der Cyclohexen-(1)-triol-(1.2.3)-disulfonsäure-(3.5).

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(5), Vanillin-sulfonsäure-(5) $C_8H_8O_6S$, Formel I. *B.* Aus Vanillin durch Einw. von 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3), anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei 60—70° (FINGER, SCHOTT, *J. pr.* [2] **115**, 287). — Nadeln (aus Eisessig). F: 123—125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine violette Färbung. — Beim Behandeln einer konzentrierten wäßrigen Lösung mit rauchender Salpetersäure erhält man 5-Nitro-vanillin.

CHO; HO_3S; $O\cdot CH_3$; OH — I.
HO, O, :N·OH; HO_3S; SO_3H — II.
HO, OH, ·NO; HO_3S; SO_3H — III.
OH, SO_3H; HO·⟨ ⟩·CO·⟨ ⟩ — IV.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(3.6) bzw. **2-Nitroso-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Nitrosochromotropsäure** $C_{10}H_7O_9NS_2$, Formel II bzw. III. *B.* Aus dem Natriumsalz der Chromotropsäure (S. 174) durch Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und überschüssiger verdünnter Essigsäure (BRENNER, *Helv.* 8, 93; vgl. a. MORGAN,

SMITH, *Soc.* **119**, 713). — Wurde nur in Lösung und in Form von Salzen erhalten. Die wäßr. Lösung ist braungelb (B.). — Mit Lösungen von Nitrosochromotropsäure lassen sich kleinste Mengen Kupfer, Kobalt oder Nickel maßanalytisch bestimmen (B.; vgl. F. J. WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. III [New York 1947], S. 291).

Komplexe Kobalt(III)-salze: MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 706, 713. — $[Co(NH_3)_5]_2[Co(C_{10}H_4O_9NS_2)_3] + 5\,H_2O$. Purpurrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen rot. — $(NH_4)_3[Co(NH_3)_5]_2[Co(C_{10}H_3O_9NS_2)_3] + 5\,H_2O$. Dunkelblaues Pulver. Schwer löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe; die Lösung wird beim Ansäuern rot. Die tiefblaue Lösung in Alkalilauge entwickelt Ammoniak. — $[Co(NH_3)_5]_3[Co(C_{10}H_4O_9NS_2)_3] + 5\,H_2O$. Blauschwarzes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter Alkalilauge; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkel rötlichbraun und wird beim Verdünnen purpurfarben. — β-Naphthylaminsalz der komplexen Kobalt(III)-Verbindung $6\,C_{10}H_9N + [Co(C_{10}H_6O_9NS_2)_3] + 3\,H_2O$ s. bei β-Naphthylamin, Syst. Nr. 1723.

d) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

2.4-Dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{10}O_6S$, Formel IV (H 350). Zur Konstitution vgl. GIBBS, SHAPIRO, *Am. Soc.* **50**, 1756. — Bei der Darstellung aus dem Ammoniumsalz der o-Sulfo-benzoesäure und Resorcin (H 350) zerlegt man das erhaltene Ammoniumsalz zweckmäßiger durch Sättigen einer wäßr. Lösung mit Chlorwasserstoff (ORNDORFF, VOSE, *Am. Soc.* **46**, 1900). — Schmilzt bei 98° unter Abgabe von Wasser und Verfärbung (O., V.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: G., SH. Ist gegen Methylrot als einbasische, gegen Phenolphthalein als zweibasische Säure titrierbar (O., V.).

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_8O_6Br_2S$, Formel V. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) und Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (ORNDORFF, VOSE, *Am. Soc.* **46**, 1901). — Krystalle mit $2{,}5\,H_2O$ (aus wäßr. Salzsäure). F: 110—112°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und verd. Salzsäure, unlöslich in konz. Salzsäure. Läßt sich mit Methylrot oder mit Phenolphthalein als zweibasische Säure titrieren.

e) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, Formel VI (E I 89). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Methylmercaptan in Natronlauge (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2111). — Liefert bei weiterer Einw. von Methylmercaptan in siedender Natronlauge 1.5-Bis-methylmercapto-anthrachinon. — $NaC_{15}H_9O_5S_2 + H_2O$. Orangerote Nadeln. — $Ba(C_{15}H_9O_5S_2)_2$. Rote Nadeln. Sehr schwer löslich.

V. [Strukturformel: HO·C₆H(Br)₂(OH)·CO·C₆H₄·SO₃H — Br, OH, SO₃H, Br] VI. [Strukturformel: Anthrachinon mit S·CH₃ und HO₃S] VII. [Strukturformel: Anthrachinon mit HO₃S und S·CH₃]

1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{12}O_5S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ (E I 89). — $NaC_{16}H_{11}O_5S_2 + H_2O$. Dunkel orangerote Nadeln (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2111). Färbt ungebeizte Wolle gelb. — $Ba(C_{16}H_{11}O_5S_2)_2$. Rotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich.

1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{14}O_5S_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Analog 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (s. o.) (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2111). — $NaC_{17}H_{13}O_5S_2 + H_2O$. Orangerote Nadeln. — $Ba(C_{17}H_{13}O_5S_2)_2$. Orangerote Nadeln. Sehr schwer löslich.

1-Isopropylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{14}O_5S_2 = (CH_3)_2CH\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1835). — $NaC_{17}H_{13}O_5S_2 + 2\,H_2O$.

1 - Butylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (5) $C_{18}H_{16}O_5S_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2110). — $NaC_{18}H_{15}O_5S_2 + H_2O$. Rötlich goldgelbe Nadeln. 1 Tl. löst sich in ca. 1000 Tln. kaltem Wasser. Färbt ungebeizte Wolle ziemlich lichtecht in schwach orangegelben Tönen, chromgebeizte Wolle grünlichgelb. — $Ca(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2 + 4H_2O$. Orangerot. Sehr schwer löslich. — $Sr(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$. Dunkelorangerot. Sehr schwer löslich. — $Ba(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$. Rote Krystalle. Sehr schwer löslich.

1-Butylsulfon-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{18}H_{16}O_7S_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eindampfen von 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1837). — Liefert beim Kochen mit Butylmercaptan in Natronlauge 1-Butylmercapto-5-butylsulfon-anthrachinon (E II 8, 498) (H., R.). Beim Kochen mit Äthylselenmercaptan in Natronlauge erhält man 5-Butylsulfon-1-äthylselen-anthrachinon (E II 8, 500) (SHAW, R., *Am. Soc.* 48, 527). — Natriumsalz. Wasserhaltige Krystalle. Sehr leicht löslich (H., R.).

1-Isoamylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{19}H_{18}O_5S_2 = C_5H_{11} \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 209) (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2111). — $NaC_{19}H_{17}O_5S_2 + H_2O$. Orangerote Nadeln. — $Ba(C_{19}H_{17}O_5S_2)_2$. Rote Krystalle. Sehr schwer löslich.

1 - Benzylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (5) $C_{21}H_{14}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1834). — $NaC_{21}H_{13}O_5S_2 + 2H_2O$. Orangefarben.

1 - Methylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, Formel VII auf S. 209 (E I 91). *B.* Beim Kochen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Methylmercaptan in Natronlauge (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2114). — $NaC_{15}H_9O_5S_2 + H_2O$. Ziegelrote Krystalle. — $Ba(C_{15}H_9O_5S_2)_2$. Ziegelrotes Krystallpulver.

1 - Äthylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{16}H_{12}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2114). — $NaC_{16}H_{11}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. — $Ba(C_{16}H_{11}O_5S_2)_2$. Orangefarbene Nadeln.

1 - Propylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{17}H_{14}O_5S_2$ = $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2114). — $NaC_{17}H_{13}O_5S_2 + 0{,}5H_2O$. Ockergelb. F: 289°. — $Ba(C_{17}H_{13}O_5S_2)_2$. Orangefarbenes Pulver.

1 - Isopropylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{17}H_{14}O_5S_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1835). — $NaC_{17}H_{13}O_5S_2 + 3H_2O$.

1 - Butylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{18}H_{16}O_5S_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2114). — $NaC_{18}H_{15}O_5S_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $Cu(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2 + 3H_2O$. Ockergelbe Nadeln. — $Ca(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2 + 4H_2O$. Rotes Krystallpulver. — $Sr(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$. Orangerotes Pulver. — $Ba(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$. Orangefarbene Nadeln. — $Pb(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$. Orangerotes Pulver. — $Co(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$ + aq. Orangerote Nadeln. — $Ni(C_{18}H_{15}O_5S_2)_2$ + aq. Orangerote Nadeln.

1-Isoamylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{19}H_{18}O_5S_2 = C_5H_{11} \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2114). — $NaC_{19}H_{17}O_5S_2 + H_2O$. Orangebraune Nadeln. — $Ba(C_{19}H_{17}O_5S_2)_2$. Orangebraune Nadeln.

1 - Benzylmercapto - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{21}H_{14}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HOFFMAN, REID, *Am. Soc.* **45**, 1833). — Natriumsalz $NaC_{21}H_{13}O_5S_2 + 3H_2O$. Orangefarben.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1-Oxy-2-methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(2[1]), 1-Oxy-2-sulfomethyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_6S$, s. nebenstehende Formel. — Kaliumsalz $KC_{15}H_9O_6S$. *B.* Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der 2-Methyl-anthrachinon-disulfonsäure-(1.2[1]) (S. 200) mit Wasser im Rohr auf 210—220° (LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 669). Leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkalien mit karminroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

O OH
$\cdot CH_2 \cdot SO_3H$
O

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_4$.

1. *Sulfonsäuren des 2.3.4-Trioxy-benzophenons* $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.3.4-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{10}O_7S$, Formel I. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) mit Pyrogallol auf 190—195° (Orndorff, Fuchs, *Am. Soc.* 48, 1941). — Hellgelbe Krystalle mit 3 H_2O (aus konz. Salzsäure). F: 108—109° (unter Braunfärbung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Ist gegen Methylrot als einbasische, gegen Phenolphthalein als zweibasische Säure titrierbar. — Liefert beim Erhitzen auf 140° 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) und Pyrogallolsulfonphthalein (Syst. Nr. 2735) (O., F., *Am. Soc.* 48, 1941, 1942). — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_9O_7S + 0{,}25\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 298° (unter Rotfärbung). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

2.3.4-Tribenzoyloxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) $C_{34}H_{22}O_{10}S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Flockiger Niederschlag (aus Äther + Petroläther). F: 62—64° (Orndorff, Fuchs, *Am. Soc.* 48, 1942).

I. HO_3S — $\cdot CO \cdot$ — HO OH $\cdot OH$ II. HO_3S — $\cdot CO \cdot$ — OH $\cdot OH$ OH   III. SO_2—O — C(OH)$\cdot$ — OH $\cdot OH$ OH

2. *Sulfonsäuren des 2.4.5-Trioxy-benzophenons* $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.5-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) bzw. **Sulton der 2.4.5.α.α-Pentaoxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(2′)** $C_{13}H_{10}O_7S$, Formel II bzw. III. *B.* Neben „Oxyhydrochinonsulfonphthalein" (Syst. Nr. 2957) beim Erhitzen von 4 Mol Oxyhydrochinon mit 1 Mol 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid auf 100° (Orndorff, Willard, *Am. Soc.* 51, 1468). Bildung des Ammoniumsalzes s. u. — Krystalle (aus konz. Salzsäure). Triklin (Gill). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Xylol, Petroläther und Chloroform. — Beim Erhitzen auf 140° entstehen „Oxyhydrochinonsulfonphthalein" und 2-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid. Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 210° 2.4.5-Trioxy-benzoesäure. Beim Erhitzen mit Oxyhydrochinon auf 140° entsteht „Oxyhydrochinonsulfonphthalein". Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Formel III entsprechende Sulton der α-Oxy-2.4.5.α-tetraacetoxy-diphenylmethan-sulfonsäure-(2′) (Syst. Nr. 2735). — Ammoniumsalz. *B.* Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) mit Oxyhydrochinon auf 190—195° (O., W.). Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Tetranatriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Xylol. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. — Zinksalz. Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

Leukochinizarin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_7S$ s. S. 212.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. *Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

O OH $\cdot OH$ $\cdot SO_3H$ O

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Alizarin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_7S$. s. nebenstehende Formel (H 355; E I 92). — Natriumsalz,

Alizarinrot S (vgl. *Schultz Tab.* Nr. 1145). Erzeugung von Doppelbrechung und Dichroismus durch Polieren auf Glas aufgebrachter dünner Schichten: ZOCHER, JACOBY, *Koll. Beih.* **24**, 382; *C.* **1927** II, 2041. Viscosität, Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen vor und nach der Dialyse: BENOIST, GOLBLIN, KOPACZEWSKI, *Protopl.* **5**, 492; *C.* **1929** I, 3016; vgl. ARZISZEWSKI, Mitarb., *Protopl.* **3**, 347; *C.* **1928** I, 2366. Hydrolytische Adsorption an Aluminiumhydroxyd- und Chrom(III)-oxyd-Sole: WEISER, PORTER, *J. phys. Chem.* **31**, 1826. Farblackbildung bei der Adsorption an Zinnsäuren: WILLSTÄTTER, KRAUT, FREMERY, *B.* **57**, 69, 1494. Strömungsdoppelbrechung und Pleochroismus der Sole: ZOCHER, *Ph. Ch.* **98**, 323; vgl. Z., JACOBY, *Koll. Beih.* **24**, 382.

Verhalten und Anwendung als Indikator in der Alkalimetrie: KOLTHOFF, *J. phys. Chem.* **32**, 1825; I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Aufl., Bd. II [Berlin 1931], S. 268; I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER, Volumetric Analysis, 2. Aufl., Bd. II [New York 1947], S. 304; vgl. a. BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **44**, 138; CRAY, WESTRIP, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 334, 336; *C.* **1926** I, 3258; PETOW, WITTKOWER, *Z. exp. Med.* **64**, 747; *C.* **1929** II, 1417. Anwendung als Adsorptions-Indikator bei der Titration von Chlorid mit Silbernitrat: KOLTHOFF, *Fr.* **71**, 237; KOLTHOFF, STENGER, Volumetric Analysis, Bd. II, S. 296; bei der Titration von Eisen(II)-cyanid mit Bleilösungen und umgekehrt: BURSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **164**, 221; Ж. **59**, 531; KOLTHOFF, STENGER, Volumetric Analysis, Bd. II, S. 304. Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: DE BOER, *R.* 44, 1075; *Chem. Weekb.* 21, 404; *C.* **1925** I, 133; GERMUTH, MITCHELL, *Am. J. Pharm.* **101**, 48; *C.* **1929** I, 1587; F. J. WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. III [New York 1948], S. 434. Anwendung bei der colorimetrischen Bestimmung von Aluminium (vgl. E I 93): YOE, HILL, *Am. Soc.* **50**, 749; EEGRIWE, *Fr.* **76**, 441; F. FEIGL, Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen [Leipzig 1935], S. 155, 237; WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. III, S. 424. Alizarinrot S gibt mit Zirkoniumsalzen in salzsaurer Lösung eine rotviolette Färbung, die in Gegenwart geringer Mengen Fluorid in Gelb übergeht; die Reaktion kann zum Nachweis von Fluoriden und zur maßanalytischen Bestimmung von Zirkonium dienen (DE BOER, *R.* 44, 1072; *C.* **1925** I, 133; DE B., BASART, *Z. anorg. Ch.* **152**, 213; vgl. FEIGL, Tüpfelreaktionen, S. 283; KOLTHOFF, STENGER, Volumetric Analysis Bd. II, S. 321; WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. III, S. 426, 431. — Bestimmung durch Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumtartrat und Rücktitration des Überschusses mit Eisenalaun: KNECHT, *Soc.* **125**, 1544. — Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 9, 648.

Über Wismut-Verbindungen vgl. Haco-Ges. A.G., D.R.P. 418058; *Frdl.* **15**, 1574. — Komplexes Kobalt(III)-salz $[Co(NH_3)_5]_2[Co(C_{14}H_5O_7S)_3]$. Rotvioletter Niederschlag, der beim Erwärmen purpurrot wird (MORGAN, SMITH, *Soc.* **121**, 167). Schwer löslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien; löst sich in 10n-Salzsäure mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit anfangs blauer, später purpurroter Farbe, die beim Verdünnen über Grün in Orange übergeht.

2. ***Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), Chinizarin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_7S$, Formel I (E I 93). Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Salzsäure oder mit wäßr. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht zunächst Leukochinizarin-sulfonsäure-(2), die beim Erwärmen mit Wasser oder Sodalösung Chinizarin liefert (MARSCHALK, *Bl.* [4] 41, 945; vgl. I. G. Farbenind., F.P. 618308; D.R.P. 568760 [1925]; *C.* **1928** II, 1624; *Frdl.* 18, 1280).

I. (O, OH; SO_3H; O, OH)   II. (O, OH; HO_3S; O, OH)   III. (O, Cl; HO_3S, HO; OH, SO_3H; Cl, O)

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Chinizarin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_8O_7S$, Formel II (H 357). *B.* Man behandelt 2 Tle. Chinizarin mit 1 Tl. krystallisierter Borsäure in 10 Tln. 20%igem Oleum, fügt 10 Tle. 65%iges Oleum und etwas Quecksilber(II)-sulfat zu und erhitzt auf 170—180° (I. G. Farbenind., D.R.P. 492000; *Frdl.* **16**, 1247).

3. ***Sulfonsäuren des 2.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$.

1.5-Dichlor-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), 1.5-Dichlor-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_6O_{10}Cl_2S_2$, Formel III. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.5-Bisdiazo-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (Syst. Nr. 2202) durch Einw. von Kupfer(I)-chlorid und konz. Salzsäure (HELLER, *Z. ang. Ch.* **42**, 173). — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_4O_{10}Cl_2S_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Färbt ungebeizte Wolle rotorange, chromgebeizte Wolle braunorange.

1.5 - Dinitro -2.6- dioxy - anthrachinon - disulfonsäure-(3.7), 1.5-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2$, Formel IV (H 360; E I 93 als x.x-Dinitro-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) aufgeführt). *B.* Aus 2.6-Dioxy-anthrachinon (vgl. H 360) durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) auf 125° und nachfolgendes Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (HELLER, *Z. ang. Ch.* **42**, 173). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170° 1.5-Dinitro-2.6-dioxy-anthrachinon. Liefert bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure 1.3.5.7-Tetranitro-2.6-dioxy-anthrachinon. — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_4O_{14}N_2S_2$ + aq. Krystalle (aus Natriumchlorid-Lösung).

4. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Purpurin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_8S$, Formel V (H 362; E I 94). — Natriumsalz, Alizarinrot PS (vgl. *Schultz Tab.* Nr. 1160). Diffusion in Gelatine-Gel: GELLHORN, *Pflügers Arch. Physiol.* **221**, 234, 241; *C.* **1929** I, 1469. Nachweis von Aluminium auf Grund der Farbreaktion mit Alizarinrot PS: EEGRIWE, *Fr.* **76**, 438, 441; F. J. WELCHER, Organic analytical Reagents, Bd. III [New York 1948], S. 438.

5. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

1.2.5.6 - Tetraoxy - anthrachinon - disulfonsäure - (3.7), Rufiopin - disulfonsäure - (3.7) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 135—140° (HELLER, *Z. ang. Ch.* **42**, 174). Aus dem Natriumsalz der 1.5-Bisdiazo-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (Syst. Nr. 2202) beim Kochen mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung (H.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 175—185° 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon. — Natriumsalz $Na_2C_{14}H_6O_{12}S_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure unter Zusatz von Natriumchlorid). Die orangegelbe Lösung in Wasser wird bei sehr starker Verdünnung rot; bei Zusatz von Alkali entsteht ein schwer lösliches violettes Salz. Färbt ungebeizte Wolle orangegelb, chromgebeizte Wolle braunrot. — Kaliumsalz $K_2C_{14}H_6O_{12}S_2$ (bei 120°). Orangegelbe Krystalle (aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und Kaliumchlorid).

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$.

2.3.3′.4′.5′- Pentaoxy - fuchson - sulfonsäure - (2″) $C_{19}H_{14}O_9S$, Formel VII auf S. 214, ist desmotrop mit Pyrogallolsulfonphthalein[1]) (Syst. Nr. 2735).

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6$.

1.4-Bis-[4-oxy-3-methoxy-5-sulfo-cinnamoyl]-benzol, 1.4 - Bis - [5 - sulfo - feruloyl] - benzol $C_{26}H_{22}O_{12}S_2$, Formel VIII auf S. 214. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 1.4-Diacetyl-benzol mit überschüssiger Vanillin-sulfonsäure-(5) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig (FINGER,

[1]) Diese Bezeichnung ist H 19, 407 für eine Verbindung anderer Zusammensetzung und Konstitution benutzt worden.

SCHOTT, *J. pr.* [2] **115**, 288). — Rotbraune Nadeln mit 6 H_2O (aus Alkohol + Eisessig). Das Krystallwasser wird beim Trocknen unter Schwärzung abgegeben und an der Luft wieder aufgenommen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Eisessig,

HO·C₆H₂(OH)(OH)·C(C_6H_4·SO_3H):C₆H₂(OH)(OH):O   VII.

HO·C₆H₂(O·CH_3)(SO_3H)·CH:CH·CO·C₆H₄·CO·CH:CH·C₆H₂(O·CH_3)(SO_3H)·OH   VIII.

Chloroform und Benzol. Löst sich in Ammoniak und Alkalilaugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die Farbe der Lösungen schlägt bei p_H 7 von Gelb nach Rotbraun um; bei p_H 8 bildet sich ein roter Niederschlag.

d) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_6$.

4.4′-Bis-[4-oxy-3-methoxy-5-sulfo-cinnamoyl]-diphenyl, 4.4′-Bis-[5-sulfo-feruloyl]-diphenyl $C_{32}H_{26}O_{12}S_2$, Formel IX. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 4.4′-Diacetyl-diphenyl

HO·C₆H₂(O·CH_3)(SO_3H)·CH:CH·CO·C₆H₄—C₆H₄·CO·CH:CH·C₆H₂(O·CH_3)(SO_3H)·OH   IX.

mit überschüssiger Vanillin-sulfonsäure-(5) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig (FINGER, SCHOTT, *J. pr.* [2] **115**, 290). — Rotbraune wasserhaltige Nadeln oder Flocken (aus Alkohol + Eisessig). Verliert beim Trocknen das Krystallwasser unter Dunkelbraunfärbung und nimmt es an der Luft wieder auf. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in Eisessig, Benzol und Äther. Löslich in verd. Alkalien und Ammoniak mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die farblosen Lösungen färben sich bei p_H 7 gelb und scheiden bei p_H 8 rote Flocken aus.

6. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{14}S_2$, s. nebenstehende Formel (H 366; E I 95). — Natriumsalz, Säurealizarinblau BB, Alizarincyanin WRS (vgl. *Schultz Tab.* Nr. 1175). Die violette wäßrige Lösung färbt sich bei p_H 5,5—9,5 auf Zusatz von viel Kaliumchlorid rosa (VLÈS, REISS, GEX, *C. r.* **185**, 1129). Färbung tierischer Gewebe durch Säurealizarinblau und Differenzierung der Färbung durch Zusätze: PETERSEN, *Z. wiss. Mikr.* **41**, 363; *C.* **1925** I, 1887.

(Formel: Anthrachinon mit HO, O, OH oben; HO_3S, HO links; OH, SO_3H rechts; HO, O, OH unten)

[FRÖLICH]

H. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5) $C_9H_{14}O_5S$ = HO_3S·HC——CH_2 / $(CH_3)_2$C·C(CH_3) >C·CO_2H. Diese Konstitution kommt der H 368; E I 95 als 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2) formulierten Sulfocamphylsäure zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1937**, 458).

b) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

Benzoesäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-benzoesäure, o-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 369; E I 96). *B.* Durch Kochen von Natrium-2-brom-benzoat mit Na_2SO_3-Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat (ROSENMUND, *B.* **54**, 439, 440). Durch Erhitzen von Benzoylschwefelsäure (E II **9**, 159) auf 100°, neben wenig 3-Sulfo-benzoesäure (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1228). Das saure Ammoniumsalz entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Saccharin (Syst. Nr. 4277) mit Wasser im Rohr auf 200° (TÄUFEL, NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 229). Reine 2-Sulfo-benzoesäure erhält man durch Erhitzen von 2 Tln. Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) mit 1 Tl. Wasser (VAN DUIN, *R.* **40**, 726). — Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 70° (korr.) (VAN D., *R.* **40**, 726). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 in Wasser bei 15°: $1,2\times10^{-4}$ (colorimetrisch bestimmt) (KOLTHOFF, *R.* **44**, 636), bei Zimmertemperatur: $1,9\times10^{-4}$ (colorimetrisch bestimmt) (TÄUFEL, WAGNER, PREISS, *Z. El. Ch.* **34**, 283).

Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes über den Schmelzpunkt entsteht Saccharin (TÄUFEL, NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 229). Geschwindigkeit der Veresterung der krystallwasserhaltigen Säure mit Methanol in Gegenwart und Abwesenheit von Chlorwasserstoff bei Siedetemperatur: VAN DUIN, *R.* **40**, 730, 732. Das saure Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit Phenol auf 180° bis 210° das Ammoniumsalz der 4-Oxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) (ORNDORFF, SHERWOOD, *Am. Soc.* **45**, 488), beim Erhitzen mit Pyrogallol auf 190—195° das Ammoniumsalz der 2.3.4-Trioxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) (O., FUCHS, *Am. Soc.* **48**, 1941).

$NH_4C_7H_5O_5S$ (H 370; E I 96). F: 265—266° (TÄUFEL, NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 229). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther; wäßrige und alkoholische Lösungen reagieren sauer. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: T., N., *Z. ang. Ch.* **39**, 225. Schmeckt schwach sauer, hinterher fad. — $NH_4NaC_7H_4O_5S$. Krystalle (T., N., *Z. ang. Ch.* **39**, 229). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther. Wäßrige und alkoholische Lösungen reagieren neutral. Schmeckt sehr schwach salzig-säuerlich, hinterher etwas adstringierend. — $CuC_7H_4O_5S + 3H_2O$ (vgl. H 370). Dunkelblaue, luftbeständige Krystalle (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.* **144**, 119, 120). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., W., *Z. anorg. Ch.* **144**, 124. — $(NH_4)_2Cu(C_7H_4O_5S)_2$. Blaugrüne Krystalle (aus verd. Alkohol) (H., W., *Z. anorg. Ch.* **144**, 120). — $CuC_7H_4O_5S + 3NH_3$. Dunkelblaue Blättchen (H., W., *Z. anorg. Ch.* **144**, 129). — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 2H_2O$ (vgl. H 371). Nadeln (aus Wasser) (VAN DUIN, *R.* **40**, 726). — $(NH_4)_2Zn(C_7H_4O_5S)_2 + 1,5H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (H., W., *Z. anorg. Ch.* **144**, 121). — $(NH_4)_2Cd(C_7H_4O_5S)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (H., W., *Z. anorg. Ch.* **144**, 121). — cis-o-Sulfobenzoato-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze: Bromid $[Co\,en_2(C_7H_4O_5S)]Br + H_2O$. Aus dem Salz $[Co\,en_2(CO_3)]Br + x\,H_2O$ (E II 4, 686) und o-Sulfobenzoesäure in siedendem Wasser (DUFF, *Soc.* **119**, 1985). Pupurrote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* **121**, 454. — Saures o-Sulfobenzoat $[Co\,en_2(C_7H_4O_5S)]C_7H_5O_5S$. Rosa Tafeln. Löslich in Wasser (D., *Soc.* **119**, 1985). — Saures o-Sulfobenzoat der trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-base (vgl. E II 4, 684) $[Co\,en_2Cl_2]C_7H_5O_5S$. Dunkelgrüne Tafeln (D., *Soc.* **119**, 1987).

Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-endoanhydrid, o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_7H_4O_4S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>O$ s. Syst. Nr. 2742 (vgl. H **19**, 110; E I **19**, 659).

Benzoesäure-methylester-sulfonsäure-(2), o-Sulfo-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 371). Zur Bildung aus den isomeren o-Sulfo-benzoesäure-dichloriden und Methanol vgl. VAN DUIN, *R.* **40**, 727. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 18°: VAN D., *R.* **40**, 733; Verzögerung dieser Reaktion durch Blutkohle: VAN D., *R.* **47**, 721. — $NaC_8H_7O_5S$ (vgl. H 371). Krystallpulver (aus Alkohol). F: 307—308° (korr.) (VAN D., *R.* **40**, 727).

Benzoesäure-äthylester-sulfonsäure-(2), o-Sulfo-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 371). Zur Bildung aus den isomeren o-Sulfo-benzoesäure-dichloriden und Alkohol vgl. VAN DUIN, *R.* **40**, 727. — $NaC_9H_9O_5S$. F: 213—214° (korr.).

Benzamid-sulfonsäure-(2), o-Sulfo-benzamid $C_7H_7O_4NS = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 371). Zur Bildung durch Erhitzen von saurem o-sulfobenzoesaurem Kalium mit Ammoniumrhodanid (H 371) vgl. TAVERNE, *R.* **39**, 546. — $NH_4C_7H_6O_4NS$. F: 259° (T., *R.* **39**, 545). — $KC_7H_6O_4NS + H_2O$. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (T., *R.* **39**, 547). — $AgC_7H_6O_4NS + H_2O$. Vgl. dazu T., *R.* **39**, 546. — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2 + 6H_2O$ (vgl. H 372). Krystallaggregate. Verliert an der Luft Krystallwasser, wird aber erst bei etwa 220° wasserfrei (T., *R.* **39**, 545). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Benzoesäure-methylamid-sulfonsäure-(2), N-Methyl-benzamid-o-sulfonsäure $C_8H_9O_4NS = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht beim Einleiten von Methylamin in eine Lösung von o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. Nr. 2742) in Benzol (TAVERNE,

R. **39**, 547). — Krystalle (aus Wasser). F: 167—169°. — Bariumsalz $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 4 H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Gibt bei 110° 3,5 H_2O ab, wird erst bei 220° wasserfrei. Beginnt bei 200° zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Methylaminsalz $CH_5N + C_8H_9O_4NS$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°.

o-Sulfo-benzoesäure-di-p-tolylester $C_{21}H_{18}O_5S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen eines Gemisches der o-Sulfo-benzoesäure-dichloride mit p-Kresol in Natronlauge, zuletzt bei Siedetemperatur (ORNDORFF, BEACH, *Am. Soc.* **50**, 1417). — Krystalle (aus Methanol). Triklin (GILL). F: 95,5° (O., B.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid und wenig Salzsäure auf 170° und nachfolgenden Kochen mit Wasser 9-Oxy-2.7-dimethyl-9-[2-sulfophenyl]-xanthen.

o-Sulfo-benzoesäure-dithymylester $C_{27}H_{30}O_5S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches der 2-Sulfo-benzoesäure-dichloride mit Thymol auf 100—110° in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, neben wenig Thymolsulfonphthalein (ORNDORFF, CORNWELL, *Am. Soc.* 48, 984). — Krystalle (aus Petroläther). F: 102—103° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol, löslich in Methanol. Unlöslich in kalter Natronlauge; wird durch siedende wäßrige und kalte alkoholische Natronlauge langsam verseift. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

o-Sulfo-benzoesäure-bis-[2.3 (oder 2.6)-dioxy-phenylester] (?) $C_{19}H_{14}O_9S = (HO)_2C_6H_3\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Pyrogallolsulfonphthalein beim Erhitzen eines Gemisches der o-Sulfo-benzoesäure-dichloride mit Pyrogallol auf 145° (ORNDORFF, FUCHS, *Am. Soc.* 48, 1943). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Benzol). F: 109—111°; entwickelt bei ca. 230° Gas. Unlöslich in Natronlauge.

Benzoesäure-sulfochlorid-(2), 2-Chlorsulfonyl-benzoesäure $C_7H_5O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Ist sehr unbeständig; wird durch Wasser bei ca. 0° zersetzt (SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**, 2024).

2-Chlorsulfonyl-benzoesäure-p-tolylester, p-Kresylbenzoat-o-sulfochlorid $C_{14}H_{11}O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches der o-Sulfo-benzoesäure-dichloride mit p-Kresol in Natronlauge (ORNDORFF, BEACH, *Am. Soc.* **50**, 1418). — Tafeln (aus Eisessig). F: 138°.

Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 79°, asymm. (stabiles) o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2 = C_6H_4{<}^{CCl_2}_{SO_2}{>}O$ (H 373; E I 96). Konstitution nach SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45** [1912], 2254, 2258. — Chemisches Verhalten s. im Anschluß an den folgenden Artikel.

H 374, Z. 3 v. u. statt „373" lies „378".

Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 40°, symm. (labiles) o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (H 375; E I 96). Konstitution nach SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45** [1912], 2254, 2258; vgl. a. VAN DUIN, *R.* **40**, 729; DAVIES, DICK, *Soc.* **1932**, 2042. — Chemisches Verhalten s. u.

Chemisches Verhalten der beiden Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichloride. Das durch Behandlung von Kalium-o-sulfobenzoat mit Phosphorpentachlorid erhaltene Gemisch der Dichloride liefert mit überschüssigem Phenol (vgl. H 374, 375) unterhalb 100° vorwiegend 2-Sulfo-benzoesäure-diphenylester und geringe Mengen Phenolsulfonphthalein, bei 135—140° vorwiegend Phenolsulfonphthalein („Phenolsulfurein"), wenig 4-Oxy-benzophenon-sulfonsäure-(2′) und andere Produkte (ORNDORFF, SHERWOOD, *Am. Soc.* **45**, 486, 488). Gibt mit 2 Mol m-Kresol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 105—110° m-Kresol-sulfonphthalein (O., PURDY, *Am. Soc.* 48, 2215) und reagiert analog mit p-Xylenol (COHEN, *Biochem. J.* **16**, 32). Liefert mit p-Kresol in verd. Natronlauge bei gelindem Erwärmen 2-Chlorsulfonyl-benzoesäure-p-tolylester, bei Siedetemperatur o-Sulfo-benzoesäure-di-p-tolylester (O., BEACH, *Am. Soc.* **50**, 1417). Stabiles o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid gibt mit Thymol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 110° Thymolsulfonphthalein (LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5** [1915], 614; **6** [1916], 482; *C.* **1916** I, 175; II, 1068); das Gemisch der Chloride liefert mit Thymol in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid und Aluminiumchlorid bei 100—110° o-Sulfo-benzoesäure-dithymylester und geringe Mengen Thymolsulfonphthalein (O., CORNWELL, *Am. Soc.* 48, 984). Das Gemisch der Chloride gibt beim Erhitzen mit etwa $2^1/_2$ Mol Pyrogallol auf 145° Pyrogallolsulfonphthalein und wenig o-Sulfo-benzoesäure-bis-[2.3 (oder 2.6)-dioxy-phenylester] (?) (s. o.) (O., FUCHS, *Am. Soc.* **48**, 1943) und reagiert analog mit Oxyhydrochinon bei 120° unter Bildung von Oxyhydrochinonsulfonphthalein und geringen Mengen einer in Natronlauge unlöslichen Substanz (O., WILLARD, *Am. Soc.* **51**, 1470).

Benzoesäure-sulfonamid-(2), o-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 376; E I 97). *Darst.* Durch 4-stdg. Kochen von Saccharin mit 2,5 n-Natronlauge (TÄUFEL, WAGNER, PREISS, *Z. El. Ch.* **34**, 281). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 157° (unkorr.) (T., W., P.).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: T., NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 225. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen bei 36,5°: MAGIDSON, GORBATSCHOW, *B.* **56**, 1815; vgl. T., W., *B.* **58**, 910 Anm. 8. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 18°: $2,7 \times 10^{-3}$ (berechnet aus p_H-Messungen) (KOLTHOFF, *R.* **44**, 635), der 2. Stufe k_2 bei Zimmertemperatur: $2,1 \times 10^{-11}$ (colorimetrisch ermittelt) (T., W., P., *Z. El. Ch.* **34**, 283). — Wird durch verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur (VAN DUIN, *R.* **46**, 265) oder durch siedendes Wasser (T., W., P., *Z. El. Ch.* **34**, 285) schnell in das saure Ammoniumsalz der 2-Sulfo-benzoesäure übergeführt. Beim Erhitzen in verd. Überchlorsäure-Lösungen auf ca. 100° entsteht vorwiegend das saure Ammoniumsalz der 2-Sulfo-benzoesäure und nur sehr wenig Saccharin (T., W., P., *Z. El. Ch.* **34**, 285). Geschwindigkeit der Hydrolyse in wäßriger und in saurer Lösung bei ca. 100°: T., W., P. Liefert beim Kochen mit 1,5 Mol wäßr. Alkalilauge sehr geringe Mengen Saccharin (T., W., P., *Z. El. Ch.* **34**, 289).

Benzoesäure-sulfonsäure-(2)-imid, Saccharin $C_7H_5O_3NS = C_6H_4<{CO \atop SO_2}>NH$ s. Syst. Nr. 4277 (vgl. H. **27**, 168; E I **27**, 266).

Benzoesäure-thiosulfonsäure-(2)-S-[2-carboxy-phenylester] $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Ist E I **10**, 58 als Diphenyldisulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2′) abgehandelt; zur Konstitution vgl. S. 37 Anm.

Benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-benzoesäure, m-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 384; E I 98). *B.* Zur Bildung bei der Sulfurierung von Benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (H 384; E I 96 bei o-Sulfo-benzoesäure) vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1497. Entsteht beim Erhitzen von Natrium-3-brom-benzoat mit Natriumsulfit-Lösung in Gegenwart von Kupfersulfat auf 170—180° (ROSENMUND, *B.* **54**, 440). — Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig m-Sulfo-benzoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). — Geschwindigkeit der Veresterung der krystallwasserhaltigen Säure mit Methanol in Gegenwart und Abwesenheit von Chlorwasserstoff bei Siedetemperatur: VAN DUIN, *R.* **40**, 732.

Benzoesäure-methylester-sulfonsäure-(3), m-Sulfo-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 385). *B.* Durch Kochen von 3-Sulfo-benzoesäure-dichlorid mit überschüssigem Methanol (VAN DUIN, *R.* **40**, 729). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 18°: VAN D., *R.* **40**, 734; Verzögerung dieser Reaktion durch Blutkohle: VAN D., *R.* **47**, 721. — $NaC_8H_7O_5S$. Blättchen (aus Alkohol). F: 274—275° (korr.) (VAN D., *R.* **40**, 729).

Benzoesäure-sulfofluorid-(3), 3-Fluorsulfonyl-benzoesäure $C_7H_5O_4FS = FO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzoesäure-sulfochlorid-(3) mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf 115—130° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 30). — Krystalle (aus Benzol). F: 154—155°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, leicht in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser. — Gibt bei längerem Kochen mit Acetanhydrid und Xylol geringe Mengen [3-Fluorsulfonyl-benzoesäure]-anhydrid. — Bactericide Wirkung des Ammoniumsalzes: ST., *J. pr.* [2] **117**, 14. — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_4O_4FS$. Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 130—132°; wird bei höherer Temperatur größtenteils wieder fest (ST., *J. pr.* [2] **117**, 31). Löst sich bei Zimmertemperatur in 4 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Essigester. Die wäßr. Lösung gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge.

Benzoesäure-äthylester-sulfofluorid-(3) $C_9H_9O_4FS = FO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid-sulfofluorid-(3) und Alkohol bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 33). — Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 126,5—128,5°. — Gibt mit Methylamin in Alkohol unterhalb 50° Benzoesäure-äthylester-sulfonsäure-(3)-methylamid.

Benzoesäure-propylester-sulfofluorid-(3) $C_{10}H_{11}O_4FS = FO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 34). — Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 118—120°.

[3-Fluorsulfonyl-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7F_2S_2 = [FO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO]_2O$. *B.* In geringer Menge bei 9-stdg. Kochen von Benzoesäure-sulfofluorid-(3) mit Acetanhydrid und Xylol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 32). — Krystalle (aus Benzin). F: 120—122°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Benzin, unlöslich in Äther und Wasser.

Benzoylchlorid-sulfofluorid-(3), 3-Fluorsulfonyl-benzoylchlorid $C_7H_4O_3ClFS = FO_2S\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoesäure-sulfofluorid-(3) mit Phosphorpentachlorid oder besser mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 31). — Flüssigkeit von schwachem, etwas unangenehmem Geruch. Siedet im Hochvakuum bei 108—110°. — Gibt mit Ammoniak, Alkoholen und Anilin die entsprechenden Derivate der 3-Fluorsulfonyl-benzoesäure.

Benzamid-sulfofluorid-(3), 3-Fluorsulfonyl-benzamid $C_7H_6O_3NFS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid-sulfofluorid-(3) und Ammoniak-Gas in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 32). — Krystalle (aus Wasser). F: 109—110°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Gibt mit Methylamin in Alkohol Benzamid-sulfonsäure-(3)-methylamid.

Benzonitril-sulfofluorid-(3), m-Cyan-benzolsulfofluorid $C_7H_4O_2NFS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzol-sulfofluorid-(1) und Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 50—60° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 20). — Krystalle (aus Wasser). F: 69—70°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

Benzoesäure-sulfochlorid-(3), 3-Chlorsulfonyl-benzoesäure $C_7H_5O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 386). *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäure mit 5 Mol Chlorsulfonsäure auf 125° (SMILES, STEWART, *Soc.* **119**, 1793, 1795). — Prismen (aus Benzol). F: 131° (SM., ST.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Fluorsulfonsäure auf 115—130° Benzoesäure-sulfofluorid-(3) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 30).

Benzoesäure-methylester-sulfochlorid-(3) $C_8H_7O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 386). Zur Bildung aus Benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dichlorid und Methanol vgl. VAN DUIN, *R.* **40**, 729. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 68—69° (korr.).

Benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dichlorid, m-Sulfobenzoesäuredichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 386; E I 98). Zur Reaktion mit Methanol (H 386) vgl. VAN DUIN, *R.* **40**, 729.

Benzoesäure-sulfonamid-(3), m-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 386; E I 98). *B.* Bei der Einw. von verd. Ammoniak auf Benzoesäure-sulfochlorid-(3) (SMILES, STEWART, *Soc.* **119**, 1796). Zur Bildung durch Oxydation von m-Toluol-sulfonamid mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung (H 386) vgl. TÄUFEL, NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 228. — F: 246° (unkorr.) (T., N.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: T., N., *Z. ang. Ch.* **39**, 225. — Wird durch verd. Salzsäure langsam hydrolysiert (VAN DUIN, *R.* **46**, 265).

Benzoesäure-äthylester-sulfonsäure-(3)-methylamid $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoesäureäthylester-sulfofluorid-(3) und Methylamin in Alkohol unterhalb 50° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 33). — Stark viscose Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 192—194°.

Benzamid-sulfonsäure-(3)-methylamid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzamid-sulfofluorid-(3) und Methylamin in Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 33). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—147°. Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

2.4-Dinitro-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 2.4-Dinitro-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_4O_9N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(3) mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung bei 98° (GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1983). — Natriumsalz $NaC_7H_3O_9N_2S + 1,5 H_2O$. Nadeln (aus Natriumchlorid-Lösung), die in Berührung mit der Mutterlauge in Prismen übergehen. Verpufft bei starkem Erhitzen.

CO_2H; $\cdot NO_2$; $\cdot SO_3H$; NO_2

Benzoesäure-thiosulfonsäure-(3)-S-[3-carboxy-phenylester], Diphenyldisulfoxyd-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. S. 37 Anm. — *B.* Durch Oxydation von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') (E II **10**, 109) mit Jod in alkal. Lösung (SMILES, STEWART, *Soc.* **119**, 1797). Beim Erhitzen von Benzoesäure-sulfinsäure-(3) (S. 16) mit einigen Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure und einer Spur Schwefelsäure in viel Wasser auf dem Wasserbad (SM., GIBSON, *Soc.* **125**, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (SM., G.). Leicht löslich in heißem Alkohol (SM., ST.). Die Lösung in Schwefelsäure gibt mit wenig Phenetol allmählich eine blaue Färbung (SM., ST.). — Bei der Einw. von Thio-p-kresol in Alkohol entstehen Benzoesäure-sulfinsäure-(3) und [3-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-disulfid (E II **10**, 88) (SM., G.). — Eisen(III)-salz. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren (SM., ST., *Soc.* **119**, 1798).

Benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-benzoesäure, p-Sulfobenzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 389; E I 99). *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 4-brom-benzolsulfonsaurem Kalium mit Kaliumcyanid und etwas Kupfer(I)-cyanid in wäßr. Lösung unter Ultraviolett-Belichtung (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1955). — Darstellung durch Oxydation von p-Toluol-sulfonsäure mit Permanganat (vgl. E I 99): KRUYT, VAN DUIN, *R.* **40**, 273; SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**, 2023. — Krystallisiert aus wenig Wasser mit $3 H_2O$ (vgl. H 389) oder mit $4 H_2O$ (VAN D., *R.* **40**, 730). — Beim Erhitzen des wasserfreien Mononatriumsalzes mit Chlorsulfonsäure auf 100° entsteht Benzoesäure-sulfochlorid-(4) (SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**. 2024). Geschwindigkeit der Veresterung der 3 Mol Wasser enthaltenden Säure mit Methanol in Gegenwart

und Abwesenheit von Chlorwasserstoff bei Siedetemperatur: VAN D., *R.* **40**, 730, 732. — Dinatriumsalz $Na_2C_7H_4O_5S + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (K., VAN D., *R.* **40**, 274). Adsorption an Blutkohle aus alkal. Lösung: K., VAN D., *R.* **40**, 265. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_7H_6O_5S + H_2O$ s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Benzoesäure-methylester-sulfonsäure-(4), p-Sulfo-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 390). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 18° und Verzögerung dieser Reaktion durch Blutkohle: KRUYT, VAN DUIN, *R.* **40**, 253, 254; VAN D., *R.* **40**, 734. — Natriumsalz $NaC_8H_7O_5S + 4{,}5\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Gibt beim Aufbewahren an der Luft alles Krystallwasser ab (K., VAN D., *R.* **40**, 273). Adsorption an Blutkohle aus wäßr. Lösungen und aus Lösungen von Dinatrium-p-sulfobenzoat: K., VAN D., *R.* **40**, 266.

Benzoesäure-sulfofluorid-(4), 4-Fluorsulfonyl-benzoesäure $C_7H_5O_4FS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von p-Toluolsulfofluorid mit Chromtrioxyd in heißem Eisessig (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 28). — Krystalle (aus Äther). F: 270°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Äther und Essigester, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Benzin und Benzol. Leicht löslich in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak. — Bactericide Wirkung des Ammoniumsalzes: ST., *J. pr.* [2] **117**, 14. — $NH_4C_7H_4O_4FS$ (ST., *J. pr.* [2] **117**, 29).

Benzoesäure-äthylester-sulfofluorid-(4) $C_9H_9O_4FS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid-sulfofluorid-(4) und Alkohol bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 29). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49—49,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther, kaum löslich in Wasser.

Benzoylchlorid-sulfofluorid-(4), 4-Fluorsulfonyl-benzoylchlorid $C_7H_4O_3ClFS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfofluorid-(4) und siedendem Thionylchlorid (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 29). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—53,5°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert mit Alkohol Benzoesäureäthylester-sulfofluorid-(4), mit Ammoniak in Äther Benzamid-sulfofluorid-(4).

Benzamid-sulfofluorid-(4), 4-Fluorsulfonyl-benzamid $C_7H_6O_3NFS = FO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid-sulfofluorid-(4) und Ammoniak-Gas in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 30). — Krystalle (aus Essigester). F: 187—187,5°. Leicht löslich in heißem Essigester und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol.

Benzoesäure-sulfochlorid-(4), 4-Chlorsulfonyl-benzoesäure $C_7H_5O_4ClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von p-Toluolsulfochlorid mit Chromtrioxyd in Eisessig + Acetanhydrid bei 40—45° (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1923** III, 302). Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf das wasserfreie Mononatriumsalz der 4-Sulfobenzoesäure bei 100° (SMILES, HARRISON, *Soc.* **121**, 2024). — Krystalle (aus Toluol), Nadeln (aus Aceton). F: ca. 235° (Zers.) (SM., H.), 235—236° (B. DE J.). — Liefert beim Schütteln mit Natriumsulfit-Lösung bei schwach alkalischer Reaktion Benzoesäure-sulfinsäure-(4), bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Eisessig 4-Mercapto-benzoesäure (SM., H.).

Benzoesäure-sulfonsäure-(4)-dichlorid, p-Sulfobenzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 99). *B.* Durch Kochen von Benzoesäure-sulfochlorid-(4) mit Thionylchlorid (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 16; *C.* **1923** III, 302). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°.

Benzoesäure-sulfonamid-(4), p-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 390; E I 100). *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Benzoesäure-sulfochlorid-(4) (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1923** III, 302). Neben Benzylalkohol-sulfonamid-(4) beim Aufbewahren von Benzaldehyd-sulfonamid-(4) mit konz. Kalilauge (J. KOETSCHET, P. KOETSCHET, *Helv.* **12**, 683).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: TÄUFEL, NATON, *Z. ang. Ch.* **39**, 225. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2001, 2003. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **44**, 632; bei 36,5°: MAGIDSON, GORBATSCHOW, *B.* **56**, 1815; vgl. TÄUFEL, WAGNER, *B.* **58**, 910 Anm. 8. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in Wasser bei 18°: $3{,}06 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit), $3{,}05 \times 10^{-4}$ (aus p_H-Messungen) (KOLTHOFF). — Wird im Gegensatz zu o- und m-Sulfamid-benzoesäure durch verd. Salzsäure nicht hydrolysiert (VAN DUIN, *R.* **46**, 265). Gibt bei der Einw. von Chlor oder Hypochloriten je nach den Bedingungen Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-chloramid] („Esseff", Chem. Ind.- u. Handels-A.G., D.R.P. 442039, 492249; *C.* **1927** I, 2688; **1930** I, 2630; *Frdl.* **15**, 275; **16**, 371) oder Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-dichloramid] (H. D. DAKIN, E. K. DUNHAM, A Handbook of Antiseptics [New York 1918], S. 112; CLAASZ, D.R.P. 318899; *C.* **1920** IV, 14; *Frdl.* **13**, 769).

Nachweis und Bestimmung von Benzoesäure-sulfonamid-(4) in Saccharin: KOLTHOFF, *R.* **44**, 636.

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylamid] $C_8H_9O_4NS = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfochlorid-(4) und Methylamin (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1928** III, 302). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244—245° (Zers.).

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-dimethylamid] $C_9H_{11}O_4NS = (CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfonamid-(4) und Dimethylsulfat in Natronlauge bei 60° (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1928** III, 302). Beim Behandeln von Benzoesäure-sulfochlorid-(4) mit Dimethylamin (B. DE J.) — F: 255—256° (Zers.).

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-chloramid], p-Chlorsulfamid-benzoesäure $C_7H_6O_4NClS = ClHN\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von 2 Atomen Chlor in wäßr. Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen der p-Sulfamid-benzoesäure („Esseff" Chem. Ind.- u. Handels-A.G., D.R.P. 492249; *C.* **1930** I, 2630; *Frdl.* **16**, 371). Das Natrium-Calcium-Salz entsteht beim Verrühren von p-Sulfamid-benzoesäure mit Chlorkalk-Lösung und nachfolgenden Eintragen von Natriumacetat („Esseff", D.R.P. 442039; *C.* **1927** I, 2688; *Frdl.* **15**, 275). — Pulver. F: 225° bis 228° (Zers.) („Esseff", D.R.P. 492249), 223° (CLAASZ, D.R.P. 318899; *C.* **1920** IV, 14; *Frdl.* **13**, 769). Unlöslich in Wasser. — Natrium-Calcium-Salz $Ca(O_2C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NClNa)_2 + 3H_2O$. Geruchloses Pulver. Schmilzt nicht bis 300°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln („Esseff", D.R.P. 442039). Entwickelt bei der Einw. von konz. Mineralsäuren unterchlorige Säure („Esseff", D.R.P. 442039). Über Anwendung als Desinfektionsmittel (Perkuramin) vgl. NEUGSCHWENDTNER, *Fortsch. Landw.* **1**, 574; *C.* **1926** II, 2458. Bestimmung des aktiven Chlors: SAIKO-PITTNER, *C.* **1927** I, 2586.

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-dichloramid], p-Dichlorsulfamid-benzoesäure $C_7H_5O_4NCl_2S = Cl_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfonamid-(4) durch Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte Lösung in 1n-Natronlauge (H. D. DAKIN, E. K. DUNHAM, A Handbook of Antiseptics [New York 1918], S. 112) oder beim Eintragen in 0,5 n-Alkalihypochlorit-Lösung, neben geringen Mengen Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-chloramid] (CLAASZ, D.R.P. 318899; *C.* **1920** IV, 14; *Frdl.* **13**, 769). — Prismen (aus Eisessig). F: 203° (CL.), 213° (DAKIN, DUNHAM). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser und Chloroform, leicht löslich in Eisessig (DAKIN, DUNHAM). Löst sich in nicht zu verdünnter kalter Natronlauge unverändert, in stark verdünnter Alkalilauge oder in Phosphat- oder Borat-Lösungen unter Hydrolyse (DAKIN, DUNHAM). — Beim Kochen des Natriumsalzes mit alkal. Natriumarsenit-Lösung erhält man Natriumbenzoat, Sulfat, Arsenat und Ammoniak (GUTMANN, *Fr.* **65**, 251). — Bactericide Wirkung der freien Säure: H. D. DAKIN, E. K. DUNHAM, A Handbook of Antiseptics, S. 109, 110; des Natriumsalzes: LÜERS, WEINFURTNER, *Wschr. Brau.* **43**, 46; *C.* **1926** I, 2123. — Anwendung der Säure (Halazon) und des Natriumsalzes (Pantosept) als Antiseptika: DAKIN, DUNHAM; ANONYMUS, *Ar.* **261**, 233; CLAASZ, *Pharm. Ztg.* **68**, 454; *C.* **1923** IV, 308; WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 399. — Bestimmung des aktiven Chlors im Natriumsalz: SAIKO-PITTNER, *C.* **1927** I, 2586. Farbreaktionen des Natriumsalzes mit verschiedenen Phenolen: BERTHELOT, MICHEL, *Bl. Sci. pharmacol.* **26**, 406; *C.* **1920** II, 425. — Natriumsalz $NaC_7H_4O_4NCl_2S + 3H_2O$ (CL., *Pharm. Ztg.* **68**, 454).

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-bromamid], p-Bromsulfamid-benzoesäure $C_7H_6O_4NBrS = BrHN\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Brom zu einer wäßr. Lösung von 4-sulfamid-benzoesaurem Natrium bei 70° („Esseff", Chem. Ind.- u. Handels-A.G., D.R.P. 492449; *C.* **1930** I, 2630; *Frdl.* **16**, 371). — Gelbliches Pulver. F: 230—232°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilaugen, durch Säuren fällbar. — Calciumsalz. Krystalle.

Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylnitramid] $C_8H_8O_6N_2S = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von absol. Salpetersäure auf Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylamid] (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 15; *C.* **1928** III, 302). — F: 195° (Zers.).

Benzoylchlorid-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_8H_8O_3NClS = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Durch Kochen von Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylamid] mit überschüssigem Thionylchlorid (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 16; *C.* **1928** III, 302). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99°.

Benzoylchlorid-sulfonsäure-(4)-methylnitramid $C_8H_7O_5N_2ClS = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Durch Kochen von Benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-methylnitramid] mit Thionylchlorid (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 16; *C.* **1928** III, 302). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 79°. — Wird durch wäßr. Aceton hydrolysiert.

Benzoesäure-sulfonsäure-(4)-bis-methylamid $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Benzoylchlorid-sulfochlorid-(4) oder auf Benzoylchlorid-sulfonsäure-(4)-methylamid (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 16; *C.* **1928** III, 302). — Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°.

Benzoesäure-sulfonsäure-(4)-methylamid-methylnitramid $C_9H_{11}O_5N_3S = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von absol. Salpetersäure (BUNGENBERG DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 16; *C.* **1923** III, 302). — Krystalle (aus Benzol). F: 136—137° (Zers.).

2-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Chlor-4-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5ClS$, Formel I. Verwendung zur Herstellung eines künstlichen Gerbstoffs durch Kondensation mit Phenol-Formaldehyd-Harz in siedender verdünnter Natronlauge: Höchster Farbw., D.R.P. 423081; *Frdl.* **15**, 1298.

I. CO_2H / $\cdot Cl$ / SO_3H II. CO_2H / $HO_3S\cdot$ / $\cdot SO_3H$

Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-benzoesäure $C_7H_6O_8S_2$, Formel II (H 393). *Darstellung* aus Benzoesäure durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (vgl. H 393): GRAVES, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 2451; durch stufenweise Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure und mit Chlorsulfonsäure: BRUNNER, *M.* **50**, 218. — Saures Kaliumsalz $K_2C_7H_4O_8S_2$. Kann in Prismen mit $3H_2O$, die an der Luft verwittern (vgl. H 394), oder in Krystallen mit $2H_2O$ auftreten (B.).

2. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Sulfonsäuren der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-phenylessigsäure $C_8H_8O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 101). *B.* Aus Phenylessigsäure und Schwefelsäureanhydrid oder aus Phenylessigsäureanhydrid und 100%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRUST, *R.* **47**, 160). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Sulfo-benzoesäure. Gibt in der Kalischmelze bei 310° 4-Oxy-phenylessigsäure. — Calciumsalz $CaC_8H_6O_5S + 3H_2O$. Mikrokrystallin. Verliert bei 110° $2H_2O$, wird bei 160° wasserfrei. — Bariumsalz $BaC_8H_6O_5S + 2H_2O$. Mikrokrystallin. — Bleisalz $PbC_8H_6O_5S + 2H_2O$. Krystalle. Verliert bei ca. 110° $1H_2O$, wird bei ca. 180° wasserfrei.

Phenylessigsäure-sulfochlorid-(4), 4-Chlorsulfonyl-phenylessigsäure $C_8H_7O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Die Konstitution ist nicht bewiesen. — *B.* Durch Eintragen von Phenylessigsäure in kalte Chlorsulfonsäure, neben anderen Produkten (STEWART, *Soc.* **121**, 2557, 2561). — Prismen (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in Benzol. — Wird schon durch eiskaltes Wasser zersetzt.

Phenylessigsäure-sulfonamid-(4), 4-Sulfamid-phenylessigsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Ammoniak (STEWART, *Soc.* **121**, 2561). — Tafeln (aus Wasser). F: 176°. Leicht löslich in Wasser.

2-Nitro-phenylessigsäure-sulfonsäure-(4), 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure $C_8H_7O_7NS$, s. nebenstehende Formel (E I 101). Vgl. dazu MARTINET, DORNIER, *C. r.* **172**, 1416.

$CH_2\cdot CO_2H$ / $\cdot NO_2$ / SO_3H

Phenylessigsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-phenylessigsäure $C_8H_8O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form (H 394). *B.* Neben Mandelsäure bei 1-stdg. Einw. von wäßr. Ammoniumsulfit-Lösung auf das Ammoniumsalz der inaktiven Phenylbromessigsäure (BRUST, *R.* **47**, 156) oder bei 3-tägiger Einw. von Natriumsulfit-Lösung auf das Natriumsalz der inaktiven Phenylchloressigsäure (B., *R.* **47**, 157). Wird bei der Umsetzung von inaktivem Phenylbromessigsäure-äthylester mit Ammoniumsulfit-Lösung und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit Barytwasser (H 394) in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten (B., *R.* **47**, 157). — Sehr hygroskopische Krystalle mit $2H_2O$. Verfärbt sich bei ca. 130° und zersetzt sich bei ca. 140°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Thallium(I)-salz $Tl_2C_8H_6O_5S + H_2O$. Nadeln. Verwittert an trockener Luft. — Kobaltsalz $CoC_8H_6O_5S + H_2O$. Hygroskopische krystallinische Masse. — Nickelsalz $NiC_8H_6O_5S + H_2O$. Grüne hygroskopische krystallinische Masse. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_8O_5S + 2H_2O$. Nadeln. — Strychninsalze: $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_8H_8O_5S + 2H_2O$. Blättchen. — $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_8H_8O_5S + 5H_2O$. Nadeln. — Brucinsalze: $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_8H_8O_5S + 2H_2O$. Nadeln. — $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_8H_8O_5S + 8H_2O$. Nadeln.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Ein teilweise racemisiertes Präparat ($[M]_D$: +36° in Wasser; c = 1,5) entsteht bei der Umsetzung von linksdrehender Phenylbromessigsäure (E II 9, 309) mit Ammoniumsulfit in neutraler Lösung, neben etwa 40% Mandelsäure (BRUST, *R.* **47**, 166). Ein Brucinsalz wurde einmal bei der Umsetzung von α-sulfo-phenylessigsaurem Natrium

mit Brucinacetat in der Kälte erhalten (B., *R.* **47**, 164). Ein weitgehend racemisiertes Präparat entstand bei der Oxydation von rechtsdrehender α-Mercapto-phenylessigsäure (E II **10**, 118) mit Brom in 50%iger Essigsäure oder in verd. Sodalösung (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 360). — $Na_2C_8H_6O_5S + 3H_2O$. Tafeln oder Prismen (aus 70%igem Alkohol) (L., M., M.).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus inaktiver Phenylessigsäure-α-sulfonsäure durch wiederholte Krystallisation des sauren Brucinsalzes aus Wasser und Zerlegung der schwerer löslichen Anteile mit Barytwasser (BRUST, *R.* **47**, 163). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 225°. $[M]_D^{18}$: —51,6° (Wasser; 0,04—0,16 n-Lösung). Rotationsdispersion von wäßr. Lösungen zwischen 642,0 und 505,0 mμ: B. — Saures Natriumsalz. $[M]_D^{18}$: —62,6° und —70,1° (Wasser; 0,054 und 0,027 n-Lösung). — Neutrales Natriumsalz. $[M]_D^{18}$: —128,9° und —132,8° (Wasser; 0,054 und 0,027 n-Lösung). — Kupfersalz $CuC_8H_6O_5S + 3H_2O$. $[M]_D^{18}$: —58,6° (Wasser; 0,026 n-Lösung). — Bariumsalz $BaC_8H_6O_5S + 2H_2O$. Nadeln. $[M]_D^{18}$: —121,5° und —125,4° (Wasser; 0,054 und 0,027 n-Lösung). — Kobaltsalz $CoC_8H_6O_5S + 4H_2O$. Hygroskopisch. $[M]_D^{18}$: —85,9° (Wasser; 0,062 n-Lösung), —31,3° (Alkohol; 0,013 n-Lösung). — Nickelsalz $NiC_8H_6O_5S + 2H_2O$. Hygroskopisch. $[M]_D^{18}$: —70,3° (Wasser; 0,026 n-Lösung), —7,8° (Alkohol; 0,013 n-Lösung). — Rotationsdispersion von Lösungen der vorstehend beschriebenen Salze zwischen 642,0 und 505,0 mμ: BRUST.

2. ***Sulfonsäuren der 2-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Methyl-benzoesäure-[sulfonsäure-(4)-chloramid] $C_8H_8O_4NClS$, Formel I. *B.* Das Natrium-Calciumsalz entsteht beim Verrühren von 2-Methyl-benzoesäure-sulfonamid-(4) (E I 102) mit Chlorkalk-Lösung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Natriumchlorid („Esseff" Chem. Ind.- u. Handels-A.G., D.R.P. 442039; *C.* **1927** I, 2688; *Frdl.* **15**, 275). — $Ca(O_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NClNa)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-o-toluylsäure $C_8H_8O_8S_2$, Formel II (H 395). *B.* Bei längerem Erhitzen von o-Toluylsäure mit rauchender Schwefelsäure (65% SO_3) auf 160—170° (MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* **4**, 536; *C.* **1928** I, 2086). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

I. CO_2H; CH_3; $SO_2 \cdot NHCl$ — II. CO_2H; CH_3; HO_3S; SO_3H — III. CO_2H; $H_2N \cdot O_2S$; CH_3; $SO_2 \cdot NH_2$ — IV. CO_2H; SO_3H; CH_3 — V. CO_2H; $SO_2 \cdot NH_2$; $H_2N \cdot O_2S$; CH_3

3. ***Sulfonsäuren der 3-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3-Methyl-benzoesäure-disulfonamid-(4.6) $C_8H_{10}O_6N_2S_2$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von m-Xylol-disulfonamid-(4.6) mit wäßr. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 308; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1077; CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1000; *C.* **1925** I, 2486). — Krystalle (aus Wasser). F: 272° (CH.; H., CH., *R.* 48, 1077). — Bei weiterer Oxydation mit Permanganat entsteht eine nicht rein erhaltene, bitter schmeckende Substanz (H., CH., *R.* 48, 1078). — $Ba(C_8H_9O_6N_2S_2)_2$ (H., CH., *R.* 48, 1078).

4. ***Sulfonsäuren der 4-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-p-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, Formel IV (H 398). *B.* Man kocht das Kaliumsalz der 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumcyanid und etwas Kupfer(I)-cyanid in Wasser unter gleichzeitiger Ultraviolett-Bestrahlung (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1956). — $PbC_8H_6O_5S + 3,5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

4-Methyl-benzoesäure-disulfonamid-(2.5) $C_8H_{10}O_6N_2S_2$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von p-Xylol-disulfonamid-(2.5) mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 312; *C.* **1924** II, 632; *R.* 48, 1079; CH., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 1006; *C.* **1925** I, 2486). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 320°.

3. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren der β-Phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[3-Sulfo-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 399). *B.* Beim Eintragen von Hydrozimtsäure in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1499). — Ziemlich zerfließliche Prismen.

α.β-Dibrom-β-[3-sulfo-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3), Zimtsäuredibromid-m-sulfonsäure $C_9H_8O_5Br_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei

der Einw. von Brom auf das saure Natriumsalz der 3-Sulfo-zimtsäure (S. 224) (VAN DUIN, *R.* 41, 408). — $NaC_9H_7O_5Br_2S + 3H_2O$. Färbt Kongorot blau. Gibt mit Silbernitrat-Lösung Silberbromid. Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei.

α.β-Dibrom-β-[4-sulfo-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-sulfonsäure-(4), Zimtsäuredibromid-p-sulfonsäure $C_9H_8O_5Br_2S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 399). Zur Bildung aus 4-Sulfo-zimtsäure vgl. VAN DUIN, *R.* 41, 405. — Das saure Natriumsalz gibt mit Silbernitrat-Lösung Silberbromid (MOORE, *Am. Soc.* 25 [1903], 627; VAN DUIN, *R.* 41, 405). Beim Behandeln des neutralen oder sauren Natriumsalzes mit Kaliumjodid in Wasser, 90%igem Alkohol oder Eisessig entstehen Salze der 4-Sulfo-zimtsäure und freies Jod (M.; KRUYT, VAN D., *R.* 40, 258; VAN D., *R.* 41, 410). Geschwindigkeit der Abspaltung von Brom aus dem sauren Natriumsalz durch Kaliumjodid in Wasser und verd. Salzsäure bei 25°: KRUYT, VAN DUIN, *R.* 40, 258—261; aus dem sauren und neutralen Natriumsalz durch Kaliumjodid und Natriumjodid in Wasser bei 25°, auch in Gegenwart von Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid sowie von Natrium- und Kaliumbromid: VAN D., *R.* 43, 345, 346, 347, 349, 352. Die Reaktion wird durch Blutkohle (KR., VAN D., *R.* 40, 261, 262) und durch Jod (VAN D., *R.* 43, 354) gehemmt, durch Belichtung (VAN D., *R.* 43, 351) beschleunigt. — Saures Natriumsalz (vgl. H 399). Adsorption an Blutkohle aus wäßr. Lösung und Einfluß auf die Adsorption von Brom an Blutkohle aus wäßr. Lösung: KR., VAN D., *R.* 40, 270—272.

β-Phenyl-propionsäure-β-sulfonsäure, Hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, β-Sulfo-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 399 als β-Phenyl-propionsäure-α oder β-sulfonsäure beschriebenen Verbindung zu (MULDER, *R.* 50 [1931], 719; 51 [1932], 174).

β-Phenyl-propionsäure-α-sulfonsäure, Hydrozimtsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-hydrozimtsäure, Benzylsulfoessigsaure $C_9H_{10}O_5S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$[1]). — cis-Benzylsulfoacetato-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze: Bromid $[Co\,en_2(C_9H_8O_5S)]Br + 2H_2O$. *B.* Aus dem Salz $[Co\,en_2(CO_3)]Br + x\,H_2O$ (E II 4, 686) und α-Sulfo-hydrozimtsäure in heißem Wasser (DUFF, *Soc.* 119, 1985). Rote Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* 121, 454. — Neutrales Benzylsulfoacetat $[Co\,en_2(C_9H_8O_5S)]_2C_9H_8O_5S + 4H_2O$. Rosa Krystalle (D., *Soc.* 119, 1895). — Saures Benzylsulfoacetat der trans-Dichlor-diäthylendiamin-kobalt(III)-base (vgl. E II 4, 684) $[Co\,en_2Cl_2]C_9H_9O_5S$. Grüne Nadeln (D., *Soc.* 119, 1987).

2. ***Sulfonsäuren der 3.4-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$.

3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_9H_{10}O_5S$, Formel VI. *B.* Neben 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) beim Erhitzen von 3.4-Dimethyl-benzoesäure mit Quecksilber(II)-acetat auf 130—170° und Behandeln des Mercurierungsprodukts mit rauchender Schwefelsäure (33% SO_3) unter Eiskühlung; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze aus Wasser (COFFEY, *R.* 42, 429—431). — Die Alkalisalze geben beim Erwärmen mit Brom-Kaliumbromid-Lösung auf dem Wasserbad 3.4-Dibrom-o-xylol und nicht näher untersuchte Säuren (C., *R.* 42, 433, 1029). — Natriumsalz $Na_2C_9H_8O_5S + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht loslich in heißem Wasser (C., *R.* 42, 432). — Kaliumsalz $K_2C_9H_8O_5S$. Prismen von wechselndem Wassergehalt (C., *R.* 42, 1028). — Bariumsalz $BaC_9H_8O_5S + H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (C., *R.* 42, 431).

3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) $C_9H_{10}O_5S$, Formel VII. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzoesäure bei der Sulfurierung mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (33% SO_3), anfangs unter Kühlung (COFFEY, *R.* 42, 1027). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Brom-Kaliumbromid-Lösung auf dem Wasserbad 3.5-Dibrom-o-xylol (ölig) und nicht näher untersuchte Säuren. — Kaliumsalz $K_2C_9H_8O_5S + 5{,}5H_2O$. Prismen. Gibt beim Erhitzen $5H_2O$ ab. — Bariumsalz $BaC_9H_8O_5S + 0{,}5H_2O$. Schuppen. Gibt das Krystallwasser bei 140° nicht ab. Mäßig löslich in Wasser.

VI: CO_2H; SO_3H; CH_3; CH_3 — VII: CO_2H; HO_3S; CH_3; CH_3 — VIII: CO_2H; HO_3S; CH_3; CH_3 — IX: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; CH_3; HO_3S; CH_3

VI. VII. VIII IX.

3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) $C_9H_{10}O_5S$, Formel VIII. *B.* s. o. im Artikel 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2). — Die Alkalisalze geben beim Erwärmen mit Brom-Kaliumbromid-Lösung auf dem Wasserbad 4.5-Dibrom-o-xylol und nicht näher untersuchte

[1]) Hydrozimtsäure-α-sulfonsäure wird erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von MULDER (*R.* 51 [1932], 174) beschrieben. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die hier beschriebenen Salze sich von der aus Zimtsäure und Sulfiten erhältlichen Hydrozimtsäure-β-sulfonsäure (s. den vorangehenden Artikel) ableiten.

Säuren (COFFEY, *R.* 42, 432, 1028). Beim Schmelzen des Natriumsalzes oder besser des Kaliumsalzes mit 1,5 Tln. Natriumformiat bei 340—400° entstehen 3.4-Dimethyl-benzoesäure und geringere Mengen 4.5-Dimethyl-phthalsäure (C., *R.* 42, 433, 1029). — Natriumsalz $Na_2C_9H_8O_5S + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (C., *R.* 42, 432). — Kaliumsalz. Wasserfreie Rhomben (C., *R.* 42, 1028). — Bariumsalz $BaC_9H_8O_5S$. Krystalle von wechselndem Wassergehalt; bei sehr langsamer Krystallisation bei Zimmertemperatur erhält man ein Pentahydrat (C., *R.* 42, 431, 1028). Schwer löslich in Wasser.

4. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$.

γ-[5-Sulfo-2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure $C_{12}H_{16}O_5S$, Formel IX auf S. 223. Konstitution nach KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 622. — *B.* Beim Erhitzen von γ-[2.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben geringeren Mengen 5.7-Dimethyl-tetralon-(1) (K., SCH., *B.* 56, 627). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht wieder γ-[2.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure. — $NaC_{12}H_{15}O_5S$. Blättchen (aus Wasser).

c) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_9H_8O_2$.

Zimtsäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2-Brom-zimtsäure mit 1 Mol $NaHSO_3$ und 1,6 Mol $NaHCO_3$ in Wasser bis zur klaren Lösung, versetzt mit 1,3 Mol Na_2SO_3 und wenig Kupfersulfat, erhitzt 40 Stdn. im Rohr auf 170°, filtriert, verdünnt mit Wasser, versetzt mit ca. 2 Mol Bariumhydroxyd, filtriert und kocht das Filtrat, bis kein Niederschlag mehr auftritt (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 260, 264). Entsteht bei der Sulfurierung von Zimtsäure mit rauchender Schwefelsäure nicht oder nur in sehr geringer Menge (M., T., *Am. Soc.* 49, 261, 262). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 120° nicht ab. — Gibt bei Oxydation mit Permanganat und nachfolgender Kalischmelze Salicylsäure. — Saures Bariumsalz $Ba(C_9H_7O_5S)_2 + aq$. Prismen. Leichter löslich als die Bariumsalze der beiden Isomeren.

2-Sulfo-zimtsäure-monochlorid $C_9H_7O_4ClS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$ oder $ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Sulfo-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid auf 120° (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 265). — Nicht rein erhalten. Tafeln (aus Brombenzol). F: 179—182°. Unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Benzol, löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Essigester. — Ist beständig gegen kaltes Wasser.

Zimtsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 402, Zeile 11 und 6 v. u.). Zur Konstitution vgl. MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 258. — *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Sulfo-zimtsäure bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (18% SO_3) auf Zimtsäure (2 Stdn. bei 35°, ½ Stde. auf dem Wasserbad) (M., TU., *Am. Soc.* 49, 260; vgl. RUDNEW, Ж. 5, 412; *A.* 173, 10; H 402; vgl. a. VAN DUIN, *R.* 41, 406); zur Trennung der Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze (H 403 im Artikel p-Sulfo-zimtsäure) vgl. VAN D.; M., TU. Zur Bildung durch Kochen von Salzen des 3-Sulfo-benzaldehyds mit Natriumacetat und Acetanhydrid (KAFKA, *B.* 24, 796; H 402) vgl. VAN D., *R.* 41, 408; M., THOMAS, *Am. Soc.* 44, 368; M., TU., *Am. Soc.* 49, 259. 3-Sulfo-zimtsäure entsteht ferner analog 2-Sulfo-zimtsäure (s. o.) bei der Umsetzung von 3-Brom-zimtsäure mit Sulfiten und nachfolgenden Hydrolyse mit Barytwasser (M., TU., *Am. Soc.* 49, 260, 262). — Geschwindigkeit der Addition von Brom unter verschiedenen Bedingungen: VAN D., *R.* 41, 412—415. Die Salze geben beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorpentachlorid ein Gemisch von Monochlorid und Dichlorid, aus dem das Monochlorid abgetrennt werden kann (M., TU., *Am. Soc.* 49, 263). — Saures Natriumsalz $NaC_9H_7O_5S + 1$ oder $1,5\,H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser (VAN D., *R.* 41, 406, 408). — Saures Bariumsalz $Ba(C_9H_7O_5S)_2$ (H 402, 403). Krystallisiert nach VAN DUIN (*R.* 41, 406, 408) mit 0,5 oder $1,5\,H_2O$, nach MOORE, TUCKER (*Am. Soc.* 49, 263) mit $3H_2O$. Schwer löslich in verd. Salzsäure (VAN D.).

3-Sulfo-zimtsäure-monochlorid $C_9H_7O_4ClS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$ oder $ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystallinisch. F: 168—169° (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 263). Löslich in Benzol.

Zimtsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 403). *B.* Zur Bildung neben 3-Sulfo-zimtsäure beim Behandeln von Zimtsäure mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) und zur Trennung der Isomeren über die Bariumsalze (H 403)

vgl. VAN DUIN, *R.* **41**, 405; MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* **49**, 260. Entsteht neben einer nicht näher beschriebenen Zimtsäure-disulfonsäure bei 1-stdg. Erwärmen von Zimtsäure mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 90° (M., T., *Am. Soc.* **49**, 262). — Geschwindigkeit der Addition von Brom bei 0° unter verschiedenen Bedingungen: KRUYT, VAN DUIN, *R.* **40**, 255—257; VAN D., *R.* **41**, 412—416; Verzögerung dieser Reaktion durch Blutkohle: KR., VAN D., *R.* **40**, 255—258. — Saures Natriumsalz $NaC_9H_7O_5S + 2\,H_2O$ (H 403). Nadeln (aus Wasser) (VAN D., *R.* **41**, 405). Adsorption an Blutkohle und Norit aus wäßr. Lösung, auch in Gegenwart des entsprechenden Salzes der α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-sulfonsäure-(4): KR., VAN D., *R.* **39**, 681, 682; **40**, 268, 271. — Saures Bariumsalz $Ba(C_9H_7O_5S)_2 + 3,5\,H_2O$ (vgl. H 403). Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 150° ab (VAN D., *R.* **41**, 405).

Zimtsäure-sulfochlorid-(4), 4-Chlorsulfonyl-zimtsäure $C_9H_7O_4ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Zimtsäure mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 50—60° (STEWART, *Soc.* **121**, 2560). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226° (Zers.).

Zimtsäure-sulfonamid-(4), 4-Sulfamid-zimtsäure $C_9H_9O_4NS = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 403). *B.* Aus Zimtsäure-sulfochlorid-(4) und Ammoniak (STEWART, *Soc.* **121**, 2560). — Prismen. Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 250° und 260°. Liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 4-Sulfamid-benzoesäure.

2. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

x-Cyan-tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid $C_{11}H_{10}O_2NFS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus x-Amino-tetralin-sulfonsäure-(5)-fluorid (Syst. Nr. 1923) beim Diazotieren und Umsetzen mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 60—65° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 56). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). Sintert bei 110° und schmilzt bei 113—116° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 120° klar wird.

SO_2F; H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; CN

d) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. *Sulfonsäuren der Naphthoesäure-(1)* $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2H$.

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{11}H_7O_3NS$, Formel I (E I 105). Liefert beim Erhitzen mit 50%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 130—140° 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid; reagiert analog mit äthylalkoholischer oder butylalkoholischer Kalilauge (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1669297, 1676692).

1-Cyan-naphthalin-sulfonamid-(2) $C_{11}H_8O_2N_2S = H_2N\cdot O_2S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von 1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(2) (E I 105) mit einer Lösung von 2 Mol Ammoniak in Benzol (KAUFMANN, ZOBEL, *B.* **55**, 1505). — Krystalle (aus Alkohol). F: 294°.

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{11}H_8O_5S$, Formel II. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) durch Diazotieren, Umsetzen mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, und Kochen des entstandenen Nitrils mit 10%iger Kalilauge (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123**, 1643, 1644). — Liefert in der Kalischmelze bei 260—280° 3-Oxy-naphthoesäure-(1). $NaC_{11}H_7O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure).

I. CN, $\cdot SO_3H$ II. CO_2H, $\cdot SO_3H$ III. CO_2H, SO_3H IV. CO_2H, HO_3S

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_8O_5S$, Formel III. *B.* Durch Kochen von 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). — Gibt in der Kalischmelze bei 200° 4-Oxy-naphthoesäure-(1).

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (I. G. Farbenind., E.P. 296010; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser 1^1-Amino-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) (RUPE, METZGER, *Helv.* **8**, 842). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen unter Zusatz von Sand oder beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Paraffin oder mit Natriumformiat oder -acetat mit oder ohne Zusatz von Paraffin auf 140° 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-nitril (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). Liefert in der Kalischmelze

bei 200° 4-Oxy-naphthoesäure-(1) (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). Gibt beim Kochen mit 10%iger wäßriger Kalilauge Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(4) (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). Liefert mit 40%iger methylalkoholischer Kalilauge beim Kochen 4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid, beim Erhitzen auf etwa 120° unter teilweisem Abdestillieren des Methanols 4-Methoxy-naphthoesäure-(1) (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1669297, 1677086).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_8O_5S$, Formel IV auf S. 225 (H 404). *B.* Entsteht neben Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6) und Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(7) bei 8-stdg. Erwärmen von α-Naphthoesäure mit 98%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Royle, Schedler, *Soc.* **123**, 1646). Durch Hydrolyse des Nitrils (s. u.) (Fuson, *Am. Soc.* **46**, 2787).

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. Über die Identität mit der H 404 als 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5?) beschriebenen Verbindung ist nichts bekannt. — *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) durch Diazotieren und Umsetzen mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (Fuson, *Am. Soc.* **46**, 2787; Shoesmith, Rubli, *Soc.* **1926**, 3242). — Läßt sich zu Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5) hydrolysieren (F.). Gibt bei der Kalischmelze 5-Oxy-naphthoesäure-(1) (Sh., R.).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_8O_5S$, Formel V (H 404). *B.* s. o. bei Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5). Entsteht ferner aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) beim Diazotieren, Umsetzen mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, und Kochen des entstandenen Nitrils mit 10%iger Kalilauge (Royle, Schedler, *Soc.* **123**, 1644). — $KC_{11}H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_5S$, Formel VI (H 404). *B.* s. o. bei Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5). Entsteht ferner analog der vorangehenden Verbindung aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (Royle, Schedler, *Soc.* **123**, 1644). — $KC_{11}H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure).

V. (CO_2H; HO_3S) VI. (CO_2H; HO_3S) VII. (HO_3S, CO_2H) VIII. (HO_3S, CN; Cl)

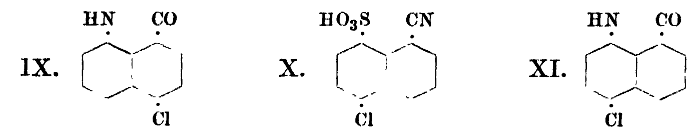
Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_8O_5S$, Formel VII. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit verd. Mineralsäuren (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718). Das Anhydrid (Syst. Nr. 2745) entsteht beim Erwärmen des Nitrils mit 60%iger Schwefelsäure auf 70° (Cassella & Co., D.R.P. 444325; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* **15**, 305). — Die Säure und das Anhydrid geben bei der Kalischmelze 8-Oxy-naphthoesäure-(1) (I. G. Farbenind.; Cassella & Co.).

Naphthoesäure-(1)-amid-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_9O_4NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) durch kurzes Erhitzen mit Natronlauge (D: 1,26—1,38) auf 100—120° oder durch 1-stdg. Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 150—200° (I. G. Farbenind., E. P. 276126; F.P. 620718; Schweiz. P. 122813; Grasselli Dyestuff Corp., A. P. 1646290). — Gibt beim Verseifen mit verd. Säuren Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8). Beim Behandeln mit konz. Alkalien oder mit Natriumformiat oder -acetat entsteht Naphthostyril (Syst. Nr. 3186). — Natriumsalz. Blättchen. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in konz. Kalilauge.

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Einw. von Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 50° (Cassella & Co., D.R.P. 444325; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* **15**, 305). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8) (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718), beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure auf 70° das Anhydrid dieser Säure (Syst. Nr. 2745) (Cassella & Co.; I. G. Farbenind.). Gibt bei etwa 1-stdg. Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 150—200° Naphthoesäure-(1)-amid-sulfonsäure-(8), bei längerem Schmelzen vorwiegend Naphthostyril (Syst. Nr. 3186) und wenig 8-Amino-naphthoesäure-(1) (I. G. Farbenind., D.R.P. 441225; *C.* **1928** II, 1621; *Frdl.* **15**, 1810; E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 122813; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1646290). Naphthostyril entsteht auch beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—150° (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 122813, 128130; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1646290). Beim Erhitzen mit Natronlauge (D: 1,38) auf 150—200° oder mit Kalkmilch (D: 1,21) auf 200—250° unter Druck erhält man 8-Amino-naphthoesäure-(1) (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 122813; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1646290, 1668148). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser) (Cassella & Co.).

1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(8) $C_{11}H_6O_2NClS = ClO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) (KAUFMANN, ZOBEL, *B.* 55, 1507). — Krystalle (aus Toluol + Ligroin). — Gibt beim Erwärmen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak „1-Cyan-naphthalin-pseudosulfamid-(8)" $C_{10}H_6 < \frac{C(:NH)}{SO_2} > NH$ (Syst. Nr. 4281).

4-Chlor-1-cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_6O_3NClS$, Formel VIII. *B.* Aus diazotierter 5-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Einw. von Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 504342; *Frdl.* **17** [1932], 715). — Liefert beim Erhitzen mit 66%iger Kalilauge auf 145° das Chlornaphthostyril der Formel IX (Syst. Nr. 3186).



5-Chlor-1-cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_6O_3NClS$, Formel X. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 128131; *C.* **1929** I, 2695). — Beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure auf 70° entsteht das Anhydrid der 5-Chlor-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(8) (Syst. Nr. 2745) (I. G. Farbenind., F.P. 620718). Gibt in der Kalischmelze bei 180—200° das Chlornaphthostyril der Formel XI (Syst. Nr. 3186) (I. G. Farbenind., E.P 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 124076, 128131).

1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) $C_{11}H_7O_6NS_2$, Formel I. *B.* Aus diazotierter 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) durch Behandeln mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 128898, 128899). — Das Natriumsalz liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 135°, Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Ansäuern unter Kühlung 8-Amino-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3); bei starkem Ansäuern ohne Kühlung erhält man die entsprechende Naphthostyrilsulfonsäure (Formel II). 8-Amino-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3) entsteht auch beim Erhitzen von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) mit Kalkmilch (D: 1,21) auf 200—250° unter Druck und vorsichtigen Ansäuern. Beim Erhitzen mit etwa 45%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 170—200° und vorsichtigen Ansäuern erhält man 8-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(1).

I. (HO_3S, CN; $\cdot SO_3H$) II. (HN, CO; $\cdot SO_3H$) III. (CO_2H; $HO_3S\cdot$; SO_3H) IV. (CO_2H; $HO_3S\cdot$; SO_3H)

Naphthoesäure-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{11}H_8O_8S_2$, Formel III. *B.* Durch Kochen von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4.6) mit 10%iger Kalilauge (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). — Gibt in der Kalischmelze bei 200° 4.6-Dioxy-naphthoesäure-(1).

1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4.6) $C_{11}H_7O_6NS_2 = (HO_3S)_2C_{10}H_5 \cdot CN$. *B.* Analog 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge Naphthoesäure-(1)-disulfonsäure-(4.6). Bei der Kalischmelze bei 200° entsteht 4.6-Dioxy-naphthoesäure-(1).

Naphthoesäure-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{11}H_8O_8S_2$, Formel IV. *B.* Durch Kochen von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) mit 10%iger Kalilauge (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086).

1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) $C_{11}H_7O_6NS_2 = (HO_3S)_2C_{10}H_5 \cdot CN$. *B.* Analog 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) (vgl. I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086).

1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(4.8) $C_{11}H_7O_6NS_2$, Formel V auf S. 228. *B.* Analog 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718; Schweiz.P. 124077). — Gibt in der Kalischmelze bei etwa 200° oder beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 180—190° das Oxynaphthostyril der Formel VI auf S. 228 (Syst. Nr. 3239); dieses bildet sich auch beim Kochen mit etwa 45%iger methylalkoholischer Kalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wäßr. Alkalilauge bei höherer Temperatur.

1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) $C_{11}H_7O_6NS_2$, Formel VII auf S. 228. *B.* Analog 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) (I. G. Farbenind., E.P. 276126; F.P. 620718). — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 135°, Verdünnen

mit Wasser und vorsichtigem Ansäuern unter Kühlung 8-Amino-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6); bei starkem Ansäuern ohne Kühlung bildet sich die entsprechende Naphthostyrilsulfonsäure (Formel VIII). 8-Amino-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6) entsteht auch beim Erhitzen von 1-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Kalkmilch (D: 1,21) auf 200—250° unter Druck und vorsichtigen Ansäuern. Beim Erhitzen mit etwa 45%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 170—200° unter Druck und vorsichtigen Ansäuern erhält man 8-Amino-6-oxy-naphthoesäure-(1).

V. (HO_3S, CN, SO_3H) VI. (HN—CO, OH) VII. (HO_3S, CN, HO_3S) VIII. (HN—CO, HO_3S)

2. ***Sulfonsäuren der Naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2H$.

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{11}H_7O_3NS$, Formel IX. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° (KAUFMANN, ZOBEL, *B.* **55**, 1504). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen unter Zusatz von Sand oder beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder mit Natriumformiat oder Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Paraffin auf 140° 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-nitril (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Schweiz. P. 129303; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). Gibt bei 1-stdg. Erhitzen mit 66%iger Kalilauge auf 160° 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid (I. G. Farbenind., F.P. 636489), in der Kalischmelze bei 200—220° 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). Liefert beim Erhitzen mit ca. 60%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 100—120° 1-Methoxy-naphthoesäure-(2)-amid und reagiert analog beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Benzylalkohol auf 100—120° (I. G. Farbenind., E.P. 296010; F.P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A.P. 1677086). — Kaliumsalz. Rötliche Krystalle (K., Z.).

2-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(1) $C_{11}H_6O_2NClS = ClO_2S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid bei 140° (KAUFMANN, ZOBEL, *B.* **55**, 1504). — Gelbliche Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 92°. Leicht löslich in Benzol und Toluol, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Ammoniak „2-Cyan-naphthalin-pseudosulfamid-(1)" $C_{10}H_6<^{SO_2}_{C(:NH)}>NH$ (Syst. Nr. 4281).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(3)-dichlorid $C_{11}H_6O_3Cl_2S$, Formel X. *B.* Durch Oxydation von 3-Mercapto-naphthoesäure-(2) (E I **10**, 149) mit alkal. Permanganat-Lösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre und Erhitzen des getrockneten Reaktionsprodukts mit Phosphorpentachlorid auf 140° (KAUFMANN, ZOBEL, *B.* **55**, 1506). — Gelbliche Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 159°. Liefert mit Ammoniumcarbonat in Benzol Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(3)-imid $C_{10}H_6<^{SO_2}_{CO}>NH$ (Syst. Nr. 4281).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_8O_5S$, Formel XI (H 404). *B.* Neben wenig Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) und Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(8) beim Erwärmen von β-Naphthoesäure mit 98%iger Schwefelsäure auf 100° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1650, 1655). Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender wäßriger Alkalilauge (B., R., *Soc.* **123**, 1652). — Saures Natriumsalz $NaC_{11}H_7O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leichter löslich als das saure Kaliumsalz. — Saures Kaliumsalz $KC_{11}H_7O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

IX. (SO_3H, CN) X. (COCl, SO_2Cl) XI. (CO_2H, HO_3S) XII. (HO_3S, CO_2H)

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$ (E I 105). — Natriumsalz $NaC_{11}H_6O_3NS + 4H_2O$. Durchsichtige Prismen (aus Wasser). Wird an der Luft opak und zerfällt in kleine Täfelchen (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1651). In Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz. — Kaliumsalz $KC_{11}H_6O_3NS + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_8O_5S$, Formel XII. *B.* Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender wäßriger Alkalilauge (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1652). — Gibt bei der Kalischmelze 6-Oxy-naphthoesäure-(2). — $KC_{11}H_7O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erwärmen mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung,

zuletzt auf dem Wasserbad (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1651). — Natriumsalz $NaC_{11}H_6O_3NS + 3 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). In Wasser etwas schwerer löslich als das Kaliumsalz. — Kaliumsalz $KC_{11}H_6O_3NS + H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_5S$, Formel XIII. *B.* Entsteht praktisch als einziges Reaktionsprodukt beim Erhitzen von β-Naphthoesäure mit 98%iger Schwefelsäure auf 160° (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1650, 1656). Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender wäßriger Alkalilauge (B., R., *Soc.* **123**, 1652). — Gibt bei der Kalischmelze 7-Oxy-naphthoesäure-(2). — $KC_{11}H_7O_5S + H_2O$. Nadeln.

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Analog 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(6) (S. 228) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1651).

Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_8O_5S$, Formel XIV (H 404). *B.* s. S. 228 im Artikel Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5). Entsteht ferner beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender wäßriger Alkalilauge (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **135**, 1652). — Gibt bei der Kalischmelze 8-Oxy-naphthoesäure-(2). — $KC_{11}H_7O_5S$. Nadeln.

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Analog 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(6) (S. 228) (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1651). — $KC_{11}H_6O_3NS + 3 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

2-Cyan-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{11}H_7O_6NS_2$, Formel XV. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Behandeln mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung (I. G. Farbenind., E. P. 296010; Grasselli Dyestuff Corp., A. P. 1677086). — Liefert in der Kalischmelze bei 200—220° nicht näher beschriebene 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(6), bei höheren Temperaturen 3.6-Dioxy-naphthoesäure-(2) (I. G. Farbenind., E. P. 296010; F. P. 636489; Grasselli Dyestuff Corp., A. P. 1677086).

XIII. $HO_3S \cdot$ [Naphthalin] $\cdot CO_2H$ XIV. [Naphthalin mit SO_3H] $\cdot CO_2H$ XV. $HO_3S \cdot$ [Naphthalin] $\cdot CN$, $\cdot SO_3H$

[KOBEL]

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

H 405, Z. 21 v. o. statt „**[d-Camphersäure]-sulfonsäure-(2)**" *lies* „**[d-Camphersäure]-sulfonsäure-(2^1)**".

b) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Phthalsäure-sulfonamid-(3), 3-Sulfamid-phthalsäure $C_8H_7O_6NS$, Formel I auf S. 230 (H 406; E I 105). *B.* Durch Oxydation von Phthalonsäure-sulfonamid-(3) (S. 240) mit Permanganat in saurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **56**, 2340). Entsteht aus Phthalsäuresulfinid (vgl. H 406) auch beim Erwärmen mit Wasser, rascher beim Erwärmen mit Salzsäure, am besten beim Erwärmen des Monokaliumsalzes mit 1n-Salzsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, GREUNE, *A.* **427**, 232, 234). — 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 0,33 Tle.; leicht löslich in Eisessig (Z., G., *A.* **427**, 248). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: Z., G., *A.* **427**, 229. — Läßt sich aus 2n-Salzsäure oder Salpetersäure unverändert umkrystallisieren; bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Ammoniak abgespalten (Z., G., *A.* **427**, 249). Übergang in Phthalsauresulfinid (vgl. H 406; E I 105) erfolgt auch beim Sättigen einer Lösung in Eisessig mit Chlorwasserstoff (Z., G., *A.* **427**, 249) sowie beim Erhitzen des Monokaliumsalzes und des Monosilbersalzes auf 150° (Z., G., *A.* **427**, 235, 250, 251). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid nicht näher beschriebenes Phthalsäure-sulfochlorid-(3) (MISSENDEN, *Chem. N.* **125** [1922], 330).

$KC_8H_6O_6NS$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° ca. 5 Tle. (ZINCKE, GREUNE, *A.* **427**, 249, 250). — $AgC_8H_6O_6NS$. Amorphes Pulver. Kaum löslich in Wasser (Z., G., *A.* **427**, 251). — $Ag_2C_8H_5O_6NS$. Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser (Z., G., *A.* **427**, 251).

Phthalsäure-methylester-(1)-sulfonamid-(3), 3-Sulfamid-phthalsäure-methylester-(1) $C_9H_9O_6NS$, Formel II auf S. 230. *B.* Aus 3-Sulfamid-phthalsäure durch Umsetzung des Monosilbersalzes mit Methyljodid oder besser durch mehrstündiges Erhitzen mit Methanol auf 100° (ZINCKE,

Greune, *A.* 427, 227, 252). Neben 3-Sulfamid-phthalsäure-dimethylester beim Erhitzen von Phthalsäuresulfinid (Syst. Nr. 4330) mit Methanol im Rohr auf 100° (Z., G., *A.* 427, 227, 234). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 205°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und heißem Eisessig, schwer in heißem Benzol und in kaltem Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in den Methylester des Phthalsäuresulfinids über. Gibt beim Erhitzen mit Wasser 3-Sulfamid-phthalsäure und 3-Sulfamid-phthalsäure-dimethylester. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Phthalsäuresulfinid.

I. CO_2H; CO_2H; $SO_2\cdot NH_2$ II. $CO_2\cdot CH_3$; CO_2H; $SO_2\cdot NH_2$ III. CO_2H; CO_2H; SO_3H IV. HO_2C; CO_2H; SO_3H

Phthalsäure - dimethylester - sulfonamid - (3), 3 - Sulfamid - phthalsäure - dimethylester $C_{10}H_{11}O_6NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 406; E I 105). *B.* Aus dem Disilbersalz der 3-Sulfamid-phthalsäure und Methyljodid (Zincke, Greune, *A.* 427, 253). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol oder Wasser). F: 148°. Leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol, Methanol und Wasser. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° Ammoniak ab. Gibt beim Schütteln mit 2n-Alkalilauge zunächst Phthalsäuresulfinid-methylester, dann Phthalsäuresulfinid (Z., G., *A.* 427, 241, 254; vgl. E I 105). Beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge bildet sich 3-Sulfamid-phthalsäure.

Phthalsäure-diäthylester-sulfonamid-(3), 3-Sulfamid-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{15}O_6NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 406). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 3-Sulfamid-phthalsäure (Zincke, Greune, *A.* 427, 254). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol und Methanol. Geht bei der Einw. von wäßr. Alkalien erst in Phthalsäuresulfinid-äthylester, dann in Phthalsäuresulfinid über. Bei der Einw. von alkoh. Alkali entsteht 3-Sulfamid-phthalsäure.

Phthalsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-phthalsäure $C_8H_6O_7S$, Formel III (H 406). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 215° (Senderens, Aboulenc, *C. r.* 186, 1498). Beim Eintragen von Natriumhypochlorit-Lösung in eine Suspension von 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) in verd. Salzsäure bei 15—20° (Seyewetz, Chaix, *Bl.* [4] 41, 202). — Gibt bei 120° Wasser, bei weiterem Erhitzen auch Kohlendioxyd ab (Sey., Ch.). Beim Einleiten von Ammoniak unter Erhitzen bis auf 190° und mehrtägigen Aufbewahren bei dieser Temperatur entsteht [4-Sulfo-phthalsäure]-imid (Moore, Marrack, Proud, *Soc.* 119, 1791). — $AgC_8H_5O_7S$ (Sey., Ch.).

Phthalsäure-sulfonamid-(4), 4-Sulfamid-phthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (H 407). *B.* Man oxydiert Tetralin-sulfonsäure-(6)-amid erst in alkalischer, dann in schwefelsaurer Lösung (v. Braun, *B.* 56, 2340). — F: 198—200°.

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_6NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-sulfonamid-(4) und alkoh. Salzsäure (v. Braun, *B.* 56, 2340). — Nadeln (aus Äther). Erweicht und zersetzt sich bei 80—90°.

c) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(2), Naphthalsäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_7S$, Formel IV (E I 105). Zur Bildung durch Oxydation von Acenaphthensulfonsäure-(3) mit Chromsäure in Eisessig vgl. Dziewonski, Galitzerowna, Kocwa, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 234; *C.* 1926 II, 2818. — Gibt in der Kalischmelze bei 150—180° [2-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid, bei 240—250° 7-Oxy-naphthoesäure-(1) (Dz., G., K.; Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 422, 425; *C.* 1929 I, 650). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 190—200° [2-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 427; *C.* 1929 I, 650). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Anilinhydrochlorid in Wasser entsteht das Anilinsalz des [2-Sulfo-naphthalsäure]-anhydrids (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 421).

5 - Nitro - naphthalsäure - sulfonsäure - (2), 5 - Nitro - 2 - sulfo - naphthalsäure $C_{12}H_7O_9NS$, Formel V. *B.* Bei der Oxydation von 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(3) mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (Dziewonski, Orzelski, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 357; *C.* 1927 I, 1462). — $Na_3C_{12}H_4O_9NS$. Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol).

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(3), Naphthalsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_7S$, Formel VI (H 409). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf 230° erhält man [3-Chlorsulfonyl-naphthalsäure]-anhydrid und [3-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid (DZIEWONSKI, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 418; *C.* **1929** I, 650). Das Natriumsalz gibt mit Anilinhydrochlorid in warmem Wasser das Anilinsalz des [3-Sulfo-naphthalsäure]-anhydrids (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 417).

V. (HO_2C, CO_2H, SO_3H, O_2N) VI. (HO_2C, CO_2H, SO_3H) VII. (HO_2C, CO_2H, SO_3H, O_2N) VIII. (HO_2C, CO_2H, SO_3H)

5-Nitro-naphthalsäure-sulfonsäure-(3), 5-Nitro-3-sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_7O_9NS$, Formel VII. *B.* Bei der Oxydation von 6-Nitro-acenaphthen-sulfonsäure-(4) mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (DZIEWONSKI, ORZELSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 353; *C.* **1927** I, 1461). — $Na_3C_{12}H_4O_9NS$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(4), Naphthalsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_7S$, Formel VIII. Zur Konstitution vgl. DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 210, 217; *C.* **1926** II, 2816. — *B.* Bei der Oxydation von Acenaphthen-sulfonsäure-(5) (S. 106) mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig (Dz., STOLYHWO, *B.* **57**, 1537; Dz., G., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 223; *C.* **1926** II, 2817). — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 160—240° [4-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 411; *C.* **1929** I, 650; vgl. Dz., St., *B.* **57**, 1543). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid je nach den Bedingungen [4-Chlorsulfonyl-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., G., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 224; *C.* **1926** II, 2817) oder [4-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 413; *C.* **1929** I, 650). Beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 190—200° entsteht [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid (Dz., K., *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 415). — $NaC_{12}H_7O_7S + 0{,}25\,C_2H_5\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). Geht bei 170° in das Natriumsalz des [4-Sulfo-naphthalsäure]-anhydrids über, das sich an der Luft in das alkoholfreie Salz $NaC_{12}H_7O_7S$ umwandelt (Dz., St., *B.* **57**, 1537). — $Ba(C_{12}H_7O_7S)_2 + 3{,}5\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (Dz., St.).

d) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(8.8′)-disulfonsäure-(4.4′) $C_{22}H_{14}O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthostyril (Syst. Nr. 3186; vgl. E I **21**, 310) mit konz. Schwefelsäure bei 90°, Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge, Diazotieren der entstandenen 8-Amino-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5) und Eintragen der Diazoverbindung in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *Frdl.* **15**, 302). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Anthanthron-disulfonsäure-(4.10) (S. 201) (C. & Co., D.R.P. 495368; *Frdl.* **16**, 1413).

(HO_3S, CO_2H, HO_2C, SO_3H)

I. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Sulfonsäuren der 2-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), Salicylsäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-salicylsäure $C_7H_6O_6S$, Formel I auf S. 232. *B.* Beim Erwärmen von 2-Diazo-3-sulfo-benzoesäure-anhydrid (Syst. Nr. 2202) mit Salzsäure (SUCHARDA, *C.* **1927** I, 3005). — Prismen mit $2\,H_2O$. F: 213°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Eisessig und heißer konzentrierter Salzsäure. — $Na_2C_7H_4O_6S + 2{,}5\,H_2O$(?). — $BaC_7H_4O_6S + H_2O$.

Salicylsäure-sulfonamid-(4), 4-Sulfamid-salicylsäure $C_7H_7O_5NS$, Formel II (H 411). Ist als Salicylsäure-sulfonamid-(5) (S. 234) erkannt (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1988).

I. $C_6H_3(CO_2H)(OH)(SO_3H)$ II. $C_6H_3(CO_2H)(OH)(SO_2\cdot NH_2)$ III. $HO_3S\cdot C_6H_3(CO_2H)(OH)$

2-Methoxy-benzoesäure-sulfonamid-(4), Methyläthersalicylsäure-sulfonamid-(4) $C_8H_9O_5NS$ = $H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 411). Ist als 2-Methoxy-benzoesäure-sulfonamid-(5) (S. 234) erkannt; das Ausgangsmaterial ist 2-Methoxy-toluol-sulfonamid-(5) gewesen (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1988).

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), Salicylsäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-salicylsäure $C_7H_6O_6S$, Formel III (H 411; E I 106). Zur Konstitution vgl. STEWART, *Soc.* **121**, 2556; MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1986. — *B.* Bei der Oxydation von Cumarin-sulfonsäure-(6) oder Cumarin-disulfonsäure-(3.6) mit Permanganat in verd. Kalilauge (SEN, CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 435, 436; *C.* **1928** II, 2241). — Darstellung durch Sulfurierung von Salicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3): MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1988.

Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 113°, die wasserfreien sintern bei 115° und schmelzen bei 180° (Zers.) (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1989). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **1926**, 777. Ausflockung verschiedener Sole durch 5-Sulfo-salicylsäure: OSTWALD, *Koll.-Z.* **40**, 205, 208; *C.* **1927** I, 573. Über eiweißfällende Wirkung von 5-Sulfo-salicylsäure und ihre Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung von Proteinen vgl. z. B. BOURCEAU, *Bl.* [3] **17** [1897], 671; MAYER, *C.* **1907** II, 853; KRAUS, *C.* **1911** II, 993; E. FISCHER, *C.* **1911** II, 994; STRUNK, BUDDE, *C.* **1911** II, 995; OSTWALD, KUHN, *Koll.-Z.* **30** [1922], 241; RONA, KLEINMANN, *Bio. Z.* **140**, 463; ČIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 101; REINER, PLUHÁŘ, HÁNYŠ, *Bio. Z.* **171**, 157; LORBER, *Bio. Z.* **183**, 18; HAMMARSTEN, HAMMARSTEN, TEORELL, *C.* **1929** II, 756; Mercks Reagenzienverzeichnis, 9. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 67, 169, 387, 493, 600; vgl. dagegen WÈVRE, *Z. wiss. Mikr.* **11** [1894], 407. — 5-Sulfo-salicylsäure kann unter bestimmten Bedingungen Trennung von Gelatinesolen in 2 flüssige Phasen bewirken (O., KUHN, *Koll.-Z.* **30**, 237; O., KÖHLER, *Koll.-Z.* **43**, 131, 151, 345; *C.* **1928** I, 657, 782). Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: UMETSU, *Bio. Z.* **135**, 472, 477; an Norit: KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* **48**, 280; an aktivierte Zuckerkohle: KO., *R.* **46**, 557; an verschiedene Kohlesorten und an Kieselgur und Bariumsulfat: SABALITSCHKA, ERDMANN, *Z. ang. Ch.* **38**, 571. Aufnahme aus wäßr. Lösung durch Gelatine und Serumalbumin: COOPER, MASON, *J. phys. Chem.* **32**, 869. Quellung von Gelatine und Eialbumin in Lösungen von 5-Sulfo-salicylsäure: OSTWALD, KUHN, *Koll.-Z.* **30**, 237; *C.* **1922** III, 1264. Elektrische Leitfähigkeit in Nitrobenzol: SCHWARTZ, *Beitr. Physiol.* **2**, 132; *C.* **1923** III, 1055. Über Konzentrationsketten mit 5-Sulfo-salicylsäure vgl. ROSENBERG, WESTPHAL, *Beitr. Physiol.* **3**, 225; *C.* **1926** II, 1932. Elektroendosmose der wäßr. Lösung durch Blutkohle: UMETSU, *Bio. Z.* **135**, 465. Katalytischer Einfluß auf die Veresterung von Essigsäure, Buttersäure und Phenylessigsäure mit Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **94**, 240, 242, 248.

5-Sulfo-salicylsäure wird durch Natriumamalgam in Borsäure und Sulfit enthaltender, schwach saurer Lösung zu 5-Sulfo-salicylaldehyd reduziert (WEIL, BRIMMER, *B.* **55**, 302). Beim Einleiten von 1 Mol Bromdampf in die wäßr. Lösung erhält man 3-Brom-salicylsäure-sulfonsäure-(5) (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1989). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure entsteht Salicylsäure-sulfochlorid-(5) (STEWART, *Soc.* **121**, 2559). 5-Sulfo-salicylsäure gibt bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd in heißer wäßriger Lösung 3-Hydroxymercuri-5-sulfo-salicylsäure bzw. deren Anhydrid (Syst. Nr. 2354; vgl. E I **16**, 575) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216267; *C.* **1909** II, 2104; *Frdl.* **9**, 1070; FAHLBERG, LIST & Co., D.R.P. 321700; *C.* **1920** IV, 292; *Frdl.* **13**, 995; OSTWALD, MERTENS, *Koll. Beih.* **23**, 246, 249; *C.* **1926** II, 2279).

Pharmakologisches Verhalten: E. KEESER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie. 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 625. Über therapeutische Anwendung als Wunddesinficiens vgl. DREWITZ, *Dtsch. med. Wschr.* **54**, 921; *C.* **1928** II, 268. Hemmende Wirkung auf die Hefegärung: SABALITSCHKA, *Ar.* **1929**, 285.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 561; Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 12. Die bei der Farbreaktion mit Eisen(III)-salzen entstehende dunkelviolettrote Lösung gibt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat keine Niederschläge, scheidet aber auf Zusatz von Schwefelammonium Eisen(II)-sulfid aus (MOSER, BRUKL, *B.* **58**, 380). Farbreaktion mit Phosphormolybdänsäure-Ammoniumvanadat-Schwefelsäure: PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 132; *C.* **1924** II, 1836. Anwendung von 5-Sulfo-salicylsäure in der anorganischen Analyse:

F. J. WELCHER, Organic Analytical Reagents, Bd. II [New York 1947], S. 130; vgl. a. z. B. MOSER, IRÁNYI, *M.* **43**, 679; M., B., *B.* 58, 381; *M.* 47, 713. Anwendung zur Bestimmung von Natrium in Blutserum usw.: WELCHER, Organic Analytical Reagents, Bd. II, S. 139; zum Nachweis und zur Bestimmung von Eiweiß s. S. 232.

Salze der 5-Sulfo-salicylsäure. Neutrales Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112. — $KC_7H_5O_6S + 3H_2O$ (vgl. H 412). Nadeln (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1989). — $Cd_3(C_7H_3O_6S)_2$ (bei 110°) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 433102; *C.* **1926** II, 2494; *Frdl.* **15**, 1598). — $U(C_7H_4O_6S)_2$. Tiefgrün. Wird an der Luft braun (WEIL, ROSENBLUMOWNA, *C.* **1929** II, 2222).

2-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-salicylsäure-methyläther $C_8H_8O_6S = HO_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 2-Methoxy-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3) auf 50° (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1991). Durch Methylierung von 5-Sulfo-salicylsäure (M., SH., *Soc.* **123**, 1992). Durch Oxydation von 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(5) mit Permanganat in siedender alkalischer Lösung (M., SH., *Soc.* **123**, 1993). — Zerfließliche Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 152°. — Beim Behandeln einer Lösung des Natriumsalzes in verd. Schwefelsäure mit Bromdampf erhält man 5-Brom-2-methoxy-benzoesäure (M., SH., *Soc.* **123**, 1985). — $NaC_8H_7O_6S + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (M., SH., *Soc.* **123**, 1987, 1991). — $KC_8H_7O_6S + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (M., SH., *Soc.* **123**, 1987, 1992). — $BaC_8H_6O_6S$. Nadeln (M., SH., *Soc.* **123**, 1992).

Salicylsäuremethylester-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-salicylsäure-methylester $C_8H_8O_6S = HO_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethylester und anderen Produkten beim Erhitzen von Salicylsäure mit Dimethylsulfat auf 110—120° (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **177**, 533). Aus Salicylsäuremethylester durch Einw. von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (S., F.). — Die Salze geben mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser).

Salicylsäure-sulfonsäure-(5)-dimethylester, 5-Sulfo-salicylsäure-dimethylester $C_9H_{10}O_6S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Silbersalze der 5-Sulfo-salicylsäure (BLAU, *M.* 18 [1897], 136) und der Salicylsauremethylester-sulfonsäure-(5) (SIMON, FRÈREJACQUE, *C. r.* **177**, 534). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Salicylsäure, Salicylsäuremethylester oder 2-Methoxy-benzoesäure mit Dimethylsulfat (S., F., *C. r.* **177**, 533; F., *A. ch.* [10] **14** [1930], 192) und beim Erhitzen von Acetylsalicylsäure mit Dimethylsulfat (F., *A. ch.* [10] **14**, 193 Anm. 2). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64,5—65° (BLAU), 65° (F., *A. ch.* [10] **14**, 193). — Kp_1: ca. 160° (S., F.; F.). Leicht löslich in Alkohol (BLAU) und in Chloroform (S., F.), schwer in Petroläther (S., F.). Löslich in Alkalilauge und Sodalösung (S., F.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Alkohol eine rote Färbung (S., F.; F.). — Spaltet die Gruppe $CH_3 \cdot O_3S$— beim Kochen mit Wasser quantitativ ab (S., F., *C. r.* **178**, 1284). Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 5-Sulfo-salicylsäure (F., *A. ch.* [10] **14**, 193). Wirkt auf Anilin methylierend (S., F., *C. r.* **177**, 535).

Acetylsalicylsäure-sulfonsäure-(5)-dimethylester $C_{11}H_{12}O_7S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 68° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 193).

Salicylsäure-sulfonsäure-(5)-diäthylester, 5-Sulfo-salicylsäure-diäthylester $C_{11}H_{14}O_6S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 412). F: 62—62,5° (BLAU, *M.* 18 [1897], 137).

Salicylsäure-sulfofluorid-(5) $C_7H_5O_5FS = FO_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylsäure mit 3 Tln. Fluorsulfonsäure im Wasserbad (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 81). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 183°. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge. — $NH_4C_7H_4O_5FS$. Zersetzt sich bei 190°. Leicht löslich in Wasser.

Acetylsalicylsäure-sulfofluorid-(5) $C_9H_7O_6FS = FO_2S \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure-sulfofluorid-(5) und Acetanhydrid in siedendem Benzol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 82). — Krystalle (aus Benzol). F: 149°.

Salicylsäuremethylester-sulfofluorid-(5) $C_8H_7O_5FS = FO_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure-sulfofluorid-(5) und methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 82). — Zwiebelartig riechende Nadeln. F: 107—108°.

Salicylsäure-sulfochlorid-(5) $C_7H_5O_5ClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ (E I 106). *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 5-Sulfo-salicylsäure (STEWART, *Soc.* **121**, 2559). — Die Darstellung aus Salicylsäure und überschüssiger Chlorsulfonsäure (BAYER & Co., D.R.P. 264786; vgl. a. ST., *Soc.* **121**, 2559) läßt sich auch in der Kälte durchführen; Ausbeute ca. 60% (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 118). — F: 169—171° (ST.; P., G.-F.). — Überführung in künstliche Gerbstoffe durch Kondensation mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren: AGFA, D.R.P. 416389; *Frdl.* **15**, 1298; durch Kondensation mit Phenolestern sowie mit Acetylsalicylsäure und mit Polysalicylid: I. G. Farbenind., D.R.P. 451735; *C.* **1928** I, 460; *Frdl.* **16**, 2149.

2-Methoxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5) $C_8H_7O_5ClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das wasserfreie Natriumsalz der 2-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 100°, trägt das Reaktionsprodukt in Eiswasser ein und läßt 12 Stdn. stehen (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1993). — Rhomboeder (aus Toluol). F: 148,5°. Leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Chloroform.

Salicylsäure-sulfonamid-(5) $C_7H_7O_5NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ (vgl. E I 107). Diese Konstitution kommt der H 411 als Salicylsäure-sulfamid-(4) beschriebenen Verbindung zu (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1988). — *B.* Beim Schmelzen von 2-Methoxy-benzoesäure-sulfonamid-(5) mit Kaliumhydroxyd (M., SH., *Soc.* **123**, 1993; vgl. WALKER, *Am.* **19** [1897], 578). Aus Salicylsäure-sulfofluorid-(5) und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 81). — F: 231° (W.), 230° (M., SH.), 228—229° (ST.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (M., SH.).

2-Methoxy-benzoesäure-sulfonamid-(5) $C_8H_9O_5NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 411 als 2-Methoxy-benzoesäure-sulfamid-(4) beschriebenen Verbindung zu (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1988). — *B.* Aus 2-Methoxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5) und konz. Ammoniak (M., SH., *Soc.* **123**, 1993). — Nadeln. F: 212—213° (M., SH.). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Salicylsäure-sulfonamid-(5) (M., SH.; vgl. WALKER, *Am.* **19** [1897], 578).

3-Brom-salicylsäure-sulfonsäure-(5), 3-Brom-5-sulfo-salicylsäure $C_7H_5O_6BrS$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol mit Luft verd. Bromdampf in eine wäßr. Lösung von 5-Sulfo-salicylsäure (MELDRUM, SHAH, *Soc.* **123**, 1989). — Nadeln mit $0,5\,H_2O$ (aus der Reaktionslösung). Sintert von 110° an, schmilzt bei 140°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei ca. 182°. — Beim Erhitzen der wasserhaltigen Krystalle über den Schmelzpunkt und beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 130° unter Einleiten von überhitztem Dampf bildet sich 3-Brom-salicylsäure. — $NaC_7H_4O_6BrS + 5\,H_2O$. Nadeln. — $KC_7H_4O_6BrS + 3\,H_2O$. Nadeln. Gibt bei 110° $2,5\,H_2O$ ab. — $SrC_7H_3O_6BrS + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Gibt bei 110° kein Wasser ab. — $BaC_7H_3O_6BrS$. Scheidet sich bei rascher Krystallisation in Nadeln mit $1\,H_2O$, bei langsamer Krystallisation in kürzeren Nadeln mit $5\,H_2O$ aus. Bei 110° wird das Monohydrat nicht verändert; das Pentahydrat gibt $4\,H_2O$ ab. — $PbC_7H_3O_6BrS + 3\,H_2O$. Nadeln.

3-Nitro-salicylsäure-sulfonsäure-(5), 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure $C_7H_5O_8NS$, Formel II (H 413). Wird aus dem durch Behandlung von Salicylsäure mit Salpeterschwefelsäure (H 413) erhaltenen Reaktionsgemisch zweckmäßig als Kaliumsalz isoliert (SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2852). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **1926**, 777. — Das Kaliumsalz gibt mit Brom in verd. Essigsäure 6-Brom-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (S.). — $KC_7H_4O_8NS$. Krystalle (aus Wasser) (S.).

3-Nitro-salicylsäure-sulfochlorid-(5) $C_7H_4O_7NClS = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-salicylsäure-sulfonsäure-(5) mit 4 Tln. Chlorsulfonsäure auf 50—60° (BAMBERGER, *Z. ang. Ch.* **33**, 8). — F: 183—184°.

I. $HO_3S \cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)(Br)$ II. $HO_3S \cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)(NO_2)$ III. $HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$

Salicylsäure-thiosulfonsäure-(5)-S-[4-oxy-3-carboxy-phenylester], Salicylsäure-5-disulfoxyd $C_{14}H_{10}O_8S_2$, Formel III. *B.* Durch Erwärmen von Salicylsäure-sulfinsäure-(5) mit wäßriger schwefliger Säure und etwas Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (BERE, SMILES, *Soc.* **125**, 2362). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 206—208° (Zers.).

2-Oxy-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5), Salicylsäure-disulfonsäure-(3.5), 3.5-Disulfo-salicylsäure $C_7H_6O_9S_2$, Formel IV[1]) (H 413 als 2-Oxy-benzoesäure-disulfonsäure-(x.x) bezeichnet). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer, Borsäure und $NaHSO_3$ enthaltender Lösung Salicylaldehyd-disulfonsäure-(3.5) (WEIL, BRIMMER, *B.* **55**, 303). — $Na_2C_7H_4O_9S_2 + 2,5\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Salicylsäure-disulfochlorid-(3.5) $C_7H_4O_7Cl_2S_2 = (ClO_2S)_2C_6H_2(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von Salicylsäure mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure auf 130—140° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 118). — Krystalle (aus Benzol). F: 185°.

---

[1]) Diese Konstitution folgt mit großer Wahrscheinlichkeit aus der primären Bildung von 5-Sulfo-salicylsäure bei der Sulfurierung von Salicylsäure und dem Verhalten dieser Sulfonsäure bei Substitutionsreaktionen.

2. ***Sulfonsäuren der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

3-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_6S$, Formel V. *B.* Bei der Oxydation von 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4) mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1306). — $KC_8H_7O_6S$ (bei 150°). Tafeln (aus Wasser). Löst sich in Sodalösung unter CO_2-Entwicklung.

IV. CO_2H; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$; $\cdot SO_3H$ V. CO_2H; $\cdot O\cdot CH_3$; SO_3H VI. CO_2H; $HO_3S\cdot$; $\cdot O\cdot CH_3$ VII. CO_2H; $\cdot SO_3H$; OH

3-Methoxy-benzoesäure-sulfonamid-(4) $C_8H_9O_5NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1306). Durch Oxydation von 3-Methoxy-toluol-sulfonamid-(4) mit alkal. Permanganat-Lösung (H., L.). — Tafeln (durch Ansäuern der alkal. Lösung). F: 254—255°.

3-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_6S$, Formel VI. *B.* Bei der Oxydation von 3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6) mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 1306). — Das Kaliumsalz gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak 5-Methoxy-saccharin $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}NH$ (Syst. Nr. 4300). — $KC_8H_7O_6S$ (bei 150°). Tafeln (aus Wasser). Löslich in Sodalösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung.

3. ***Sulfonsäuren der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, Formel VII (H 414; E I 107). *Darst.* Man erhitzt 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (ca. 20% SO_3) langsam auf 180° und hält auf dieser Temperatur, bis eine Probe in Wasser völlig löslich ist (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 311). — Liefert beim Erwärmen mit Brom in wäßr. Lösung 2.4.6-Tribrom-phenol.

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

Sulfonsäuren der β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Sulfo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, Hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_{10}O_6S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 108). Konstitution nach DEY, ROW, *Soc.* **125**, 554[1]). — Zur Bildung aus Cumarsäure und $NaHSO_3$-Lösung und aus Cumarin und Na_2SO_3-Lösung vgl. DEY, ROW, *Soc.* **125**, 556, 558; DODGE, *Am. Soc.* **52** [1930], 1724. — Beim Einleiten von Chlor in eine kalte wäßrige Lösung des Natriumsalzes entsteht 3.5-Dichlor-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure; analog verläuft die Einw. von Brom, während beim Behandeln mit Natriumhypojodit-Lösung 5-Jod-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure erhalten wird (DEY, R., *Soc.* **125**, 558). Das Natriumsalz zerfällt beim Erhitzen in Cumarin, Na_2SO_3 und Schwefeldioxyd (DEY, R., *Soc.* **125**, 557; Do.). Die Salze geben beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (DEY, R.) oder beim Abdampfen mit ca. 20%iger Salzsäure (Do.) Cumarin. Beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht Cumarsäure (DEY, R.). — Das Natriumsalz gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung (Do.). — Natriumsalze: $NaC_9H_9O_6S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 175—176° (DEY, R., *Soc.* **125**, 557); Verlauf der Zersetzung s. o. — $NaC_9H_9O_6S + 3H_2O$. Prismen (aus der mit Salzsäure angesäuerten Reaktionslösung) (Do.). Löst sich bei 20° in ca. 3 Tln. Wasser mit stark saurer Reaktion. — Kaliumsalz. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210° (DEY, R.). Schwer löslich in Wasser. — Calciumsalz. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich nicht unterhalb 300° (DEY, R.). Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Gleicht dem Calciumsalz (DEY, R.).

5-Chlor-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 5-Chlor-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_9O_6ClS$, Formel I auf S. 236 (X = Cl). *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-cumarin mit Na_2SO_3-Lösung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 555). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 5-Chlor-cumarsäure (D., R., *Soc.* **125**, 562).

[1]) Vgl. a. die Untersuchungen von MULDER (*R.* **50** [1931], 719; **51** [1932], 174) über die Anlagerung von Sulfiten an Zimtsäure.

3.5-Dichlor-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 3.5-Dichlor-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_8O_6Cl_2S$, Formel II (X = Cl). *B.* Aus Hydrocumarsäure-β-sulfonsäure beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 558). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen für sich und beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 6.8-Dichlor-cumarin, beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 3.5-Dichlor-cumarsäure. — $NaC_9H_7O_6Cl_2S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

I. $CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, ·OH, X· (benzene ring)   II. $CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, ·OH, X·, ·X   III. $CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, ·OH, O_2N·, ·X

5-Brom-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 5-Brom-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_9O_6BrS$, Formel I (X = Br). *B.* Beim Kochen von 6-Brom-cumarin mit Na_2SO_3-Lösung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 555). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 5-Brom-cumarsäure (D., R., *Soc.* **125**, 562).

3.5-Dibrom-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 3.5-Dibrom-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_8O_6Br_2S$, Formel II (X = Br). *B.* Analog 3.5-Dichlor-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 559). — Das Natriumsalz zersetzt sich beim Erhitzen für sich und beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von 6.8-Dibrom-cumarin und gibt beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 3.5-Dibrom-cumarsäure. — $NaC_9H_7O_6Br_2S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser).

5-Jod-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 5-Jod-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_9O_6IS$, Formel I (X = I). *B.* Durch Einw. von Natriumhypojodit-Lösung auf Hydrocumarsäure-β-sulfonsäure (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 559). — Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 6-Jod-cumarin. — $NaC_9H_8O_6IS + 1,5H_2O$. Tafeln (aus 30%igem Alkohol).

5-Nitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 5-Nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_9O_8NS$, Formel III (X = H). *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-cumarin mit Na_2SO_3-Lösung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 557). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit konz. Schwefelsäure oder besser mit warmem Acetanhydrid bildet sich wieder 6-Nitro-cumarin. Kochen mit 20%iger Kalilauge führt zu 5-Nitro-cumarsäure. — Natriumsalz $NaC_9H_8O_8NS + 0,5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich nicht unterhalb 300°. Löst sich in kalter Alkalilauge mit tief orangeroter Farbe. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser).

3-Brom-5-nitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 3-Brom-5-nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_8O_8NBrS$, Formel III (X = Br). *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure und Brom in Wasser unter Kühlung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 559). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 8-Brom-6-nitro-cumarin. Beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht 3-Brom-5-nitro-cumarsäure. — $NaC_9H_7O_8NBrS + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Wird beim Erhitzen allmählich rot und zersetzt sich bei 210°.

3-Jod-5-nitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 3-Jod-5-nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_8O_8NIS$, Formel III (X = I). *B.* Durch Einw. von Natriumhypojodit-Lösung auf das Natriumsalz der 5-Nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 559). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 8-Jod-6-nitro-cumarin. — $NaC_9H_7O_8NIS + H_2O$.

3.5-Dinitro-2-oxy-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 3.5-Dinitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_9H_8O_{10}N_2S$, Formel III (X = NO_2). *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure und rauchender Salpetersäure in Eisessig anfangs bei 0°, zuletzt bei Wasserbadtemperatur (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 559). — Das Natriumsalz zersetzt sich anscheinend teilweise beim Kochen mit Wasser. Wird durch verd. Alkalilaugen in der Kälte unverändert gelöst, beim Erwärmen zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 6.8-Dinitro-cumarin. — $NaC_9H_7O_{10}N_2S + 1,5H_2O$. Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser beim Verdunsten).

3. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

β-Sulfo-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-4-methyl-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 4-Methyl-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_6S$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-cumarin mit Na_2SO_3-Lösung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 557). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Kalilauge 4-Methyl-cumarsäure. — $NaC_{10}H_{11}O_6S$. Verändert sich auch bei hoher Temperatur nicht.

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-hydrozimtsäure-β-sulfonsäure, 5-Nitro-4-methyl-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_{10}H_{11}O_8NS$, Formel V. Bildung und Verhalten gegen siedende Kalilauge analog der vorangehenden Verbindung (vgl. DEY, ROW, *Soc.* **125**, 555, 563).

b) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäuren der 5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(7), 5-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_6S$, Formel VI. *B.* Durch Verschmelzen von nicht näher beschriebener Naphthoesäure-(1)-disulfonsäure-(5.7) mit Alkali (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 350320; *Frdl.* **14**, 970). — Findet Anwendung zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen.

IV. CH_3; $\cdot OH$; $CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ V. CH_3; $O_2N \cdot$; $\cdot OH$; $CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ VI. CO_2H; $HO_3S \cdot$; HO

2. ***Sulfonsäuren der 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_8O_6S$, Formel VII. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 1,2 Mol Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 20—45° (Dziewonski, Loewenhof, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 527; *C.* **1928** II, 45). — Nadeln. Färbt sich bei 97° dunkel; F: 182°. Löslich in überschüssiger Natronlauge mit kirschroter Farbe. Die wäßrige Lösung des Mononatriumsalzes gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Phthalonsäure [nachgewiesen durch Überführung in 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)]. Bei der Einw. von Brom auf das Mononatriumsalz in wäßr. Lösung entsteht 4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2). Liefert bei weiterer Einw. von Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei ca. 60° 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7). Beim Erhitzen des Mononatriumsalzes mit Wasser oder verd. Mineralsäuren oder Alkalien, noch leichter bei der Alkalischmelze, entsteht 3-Oxy-naphthoesäure-(2). Gibt mit Benzoldiazoniumsalz in alkal. Lösung 4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2). Bei der Acetylierung und nachfolgenden Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 4-Nitro-3-acetoxy-naphthoesäure-(2). — $NaC_{11}H_7O_6S$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol sowie in verd. Alkalien mit grüner Fluorescenz. — $Na_2C_{11}H_6O_6S$. Grünstichig gelbe Nadeln.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäuremethylester-(4) $C_{12}H_{10}O_6S = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Mononatriumsalz der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) und Dimethylsulfat bei gelindem Sieden (Dziewonski, Loewenhof, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 529; *C.* **1928** II, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(7), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_6S$, Formel VIII (H 417). Das Anilinsalz (s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598) gibt beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Dimethylanilin oder Xylol erst bei 60—75°, zuletzt bei 140°, 7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (I. G. Farbenind., D.R.P. 484664; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 505).

VII. $\cdot CO_2H$; $\cdot OH$; SO_3H VIII. $HO_3S \cdot$; $\cdot CO_2H$; $\cdot OH$ IX. HO_3S; $\cdot CO_2H$; $\cdot OH$; SO_3H

3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-disulfonsäure-(4.7), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{11}H_8O_9S_2$, Formel IX. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) oder 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) in Nitrobenzol bei 50—60° (Dziewonski, Loewenhof, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 531; *C.* **1928** II, 45). — Gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2). — $Na_2C_{11}H_6O_9S_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Na_3C_{11}H_5O_9S_2$. Hell grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser).

3. ***Sulfonsäuren der 5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(7), 5-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_6S$, Formel X auf S. 238. *B.* Durch Verschmelzen von nicht näher beschriebener

Naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5.7) mit Alkali (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 350320; *C.* **1922** II, 1030; *Frdl.* **14**, 970). — Findet Anwendung zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen.

4. ***Sulfonsäuren der 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4), 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_8O_6S$, Formel XI. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) beim Eintragen von 400 g 6-Oxy-naphthoesäure-(2) in 1,35 kg Schwefelsäure (D: 1,84)

X. HO_3S, CO_2H, OH XI. HO, CO_2H, SO_3H XII. HO_3S, HO, CO_2H

bei 40—50° und allmählichen Erwärmen bis auf 80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 500366; *Frdl.* **17** [1932], 709). — Zeigt in stark sodaalkalischer Lösung blaue Fluorescenz (I. G. Farbenind., D. R. P. 500366). — Gibt in der Alkalischmelze 4.6-Dioxy-naphthoesäure-(2) (I. G. Farbenind., D. R. P. 462212; *Frdl.* **16**, 986). — Saures Natriumsalz. Nadeln (I. G. Farbenind., D.R.P. 500366). — Saures Magnesiumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 500366).

6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(7), 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_6S$, Formel XII. *B.* Man trägt bei 20—25° gleichzeitig 400 g 6-Oxy-naphthoesäure-(2) und 900 g 60%iges Oleum in 1 kg Schwefelsäuremonohydrat ein, erwärmt allmählich unter Rühren auf 50°, gießt in Wasser und spaltet die zunächst entstandene 6-Oxy-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5.7) durch Erwärmen der erhaltenen Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 473218; *C.* **1929** II, 353; *Frdl.* **16**, 493). — Krystalle. Schwer löslich in verd. Schwefelsäure; löslich in verd. Sodalösung mit blauer Fluorescenz. — Dinatriumsalz. Nadeln. — Neutrales Calciumsalz. Schwer löslich.

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

6-Methoxy-4-methyl-3-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-benzoesäure-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_{11}O_7Cl_3S$, Formel I. *B.* Neben anderen Verbindungen bei mehrtägigem Aufbewahren einer Mischung aus 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure, Chloralhydrat und konz. Schwefelsäure (Meldrum, Alimchandani, *J. indian chem. Soc.* **6**, 255; *C.* **1929** II, 874). — $BaC_{11}H_9O_7Cl_3S$. Nadeln.

b) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

4.5-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(7), 4.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_7S$, Formel II. *B.* Aus 5-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 237)

I. CO_2H, $CH_3 \cdot O$, HO_3S, $CH(OH) \cdot CCl_3$, CH_3 II. HO_3S, CO_2H, HO, OH III. OH, $O \cdot CH_3$, HO, $CH_3 \cdot O$, CH, $CH \cdot CH_2 \cdot OH$, CH_2, $CH \cdot CO_2H$

durch Nitrierung, Reduktion und Austausch von NH_2 gegen OH (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 350320; *C.* **1922** II, 1030; *Frdl.* **14**, 970). — Findet Anwendung zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen.

3. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

7-Oxy-6-methoxy-2-oxymethyl-1-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-tetralin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(x), Monosulfonsäure der Sulfitlaugen-oxysäure $C_{20}H_{22}O_{10}S$ (Monosulfonsäure der Säure der Formel III). *B.* Aus α-Sulfitlaugenlacton (bei ca. 250° schmelzendes Lacton der Säure der Formel III; Syst. Nr. 2568) durch Auflösen in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und nachfolgendes Erwärmen (HOLMBERG, *B.* 54, 2400; *C.* 1920 IV, 753). — Hygroskopisches Krystallpulver (aus Aceton + Benzol). F: 172—173° (Zers.). Wird beim Aufbewahren an der Luft oberflächlich graubraun. — $BaC_{20}H_{20}O_{10}S + H_2O$.

K. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Benzoylessigsäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-benzoylessigsäure $C_9H_8O_6S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester-S-dioxyd (Syst. Nr. 2614) mit überschüssiger 20%iger Natronlauge (FEIST, *B.* 58, 2315). — Krystallpulver (aus Chloroform + wenig Alkohol). F: 158—160°.

α-Sulfo-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_{10}O_6S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. — $Na_2C_{10}H_8O_6S$. *B.* Bei kurzem Kochen von β-Benzoyl-acrylsäure mit 2 Mol Na_2SO_3 in wenig Wasser (BOGERT, RITTER, *Am. Soc.* 47, 532; vgl. BOUGAULT, *A. ch.* [8] 15 [1908], 299). Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 260° etwas dunkler ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol. Gibt beim Erwärmen mit 3n-Natronlauge Acetophenon. Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

2. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Anthrachinon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{15}H_8O_7S$, Formel IV. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid und Verseifen des entstandenen Nitrils mit siedender verdünnter Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 495335; *Frdl.* 16, 1205). — Krystalle (aus Wasser). — Liefert beim Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure bei 80° oder mit Chlor in siedendem Wasser 2-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1).

O CO₂H · SO₃H O — IV. O CO₂H · SO₃H O Br — V. CO₂H · CO · CO₂H · SO₂ · NH₂ — VI. HO₂C CO CO NH SO₂ — VII.

4-Brom-anthrachinon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{15}H_7O_7BrS$, Formel V. *B.* Durch Verseifung von 4-Brom-1-cyan-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit siedender verdünnter Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 495335; *Frdl.* 16, 1205). — Hellbraune Blättchen (aus Wasser). — Liefert bei der Einw. von Natriumchlorat und Salzsäure bei 80—90° 2-Chlor-4-brom-anthrachinon-carbonsäure-(1). — Natriumsalz. Schwer löslich.

4-Brom-1-cyan-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{15}H_6O_5NBrS = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CN)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Kalium-kupfer(I)-cyanid (I. G. Farbenind., D.R.P. 495335; *Frdl.* **16**, 1205). — Bräunliche Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

2-Carboxy-phenylglyoxylsäure-sulfonamid-(6), Phthalonsäure-sulfonamid-(3) $C_9H_7O_7NS$, Formel VI auf S. 239. *B.* Beim Umkrystallisieren des entsprechenden Anhydrids (Formel VII auf S. 239; Syst. Nr. 4330) aus Wasser (v. BRAUN, *B.* **56**, 2340). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 181° unter Übergang in das Anhydrid. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung Phthalsäure-sulfonamid-(3). Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 244°.

Phthalonsäurediäthylester-sulfonamid-(3) $C_{13}H_{15}O_7NS = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 107—108° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2340).

L. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

1-[2-Oxy-phenyl]-butanon-(3)-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(1), α-Acetyl-hydrocumarsäure-β-sulfonsäure $C_{11}H_{12}O_7S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. — $NaC_{11}H_{11}O_7S + 3\,H_2O$. *B.* Beim Kochen von 3-Acetyl-cumarin mit Na_2SO_3-Lösung (DEY, ROW, *Soc.* **125**, 558). Krystallpulver (aus Wasser). F: 163° (Zers.). Zersetzt sich bei der Behandlung mit warmer konzentrierter Schwefelsäure oder Alkalilauge.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

4'-Oxy-5.5'-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3.3')-sulfonsäure-(2'') $C_{23}H_{18}O_9S$, s. nebenstehende Formel. — Natriumsalz, Eriochromcyanin R $Na_3C_{23}H_{15}O_9S$ (vgl. *Schultz Tab.*, 7. Aufl., Nr. 840). *B.* Man kondensiert Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (o-Kresotinsäure) in 50%iger Schwefelsäure bei 120—125° und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Nitrosylschwefelsäure bei 20° oder mit 4-Nitro-phenol in konz. Schwefelsäure bei 90—100° (GEIGY & Co., D.R.P. 189938, 199944; *C.* **1907** II, 2009; **1908** II, 364; *Frdl.* **9**, 200, 207; vgl. DEMONT, *Rev. gén. Mat. col.* **24** [1920], 66); Isolierung erfolgt durch Eintragen der Reaktionsgemische in Wasser und Aussalzen (G. & Co., D.R.P. 189938). Rotes Pulver. Leicht löslich in Wasser und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Alkalien mit violetter Farbe (G. & Co.). Färbt Wolle aus saurem Bad rot; die Färbung geht beim Behandeln mit Dichromat in Violettblau über (G. & Co.). Gibt mit Chrom(III)-fluorid in siedendem Wasser eine tief blauviolette Chromverbindung (BASF, D.R.P. 397331; *C.* **1924** II, 2428; *Frdl.* **14**, 734). Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 192.

M. Sulfonsäuren der Sulfinsäuren.

Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(8), 1-Sulfino-naphthalin-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. — $NaC_{10}H_7O_5S_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf diazotierte 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in Wasser in Gegenwart von Kupferpulver (PRICE, SMILES, *Soc.* **1928**, 2373). Krystalle (aus Wasser). Beim Sättigen einer heißen, mit etwas Jodwasserstoffsäure versetzten wäßrigen Lösung mit Schwefeldioxyd erhält man Dinaphthyldisulfid-(1.1′)-disulfonsäure-(8.8′).

HO_3S SO_2H

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

A. Monoseleninsäuren.

1. Monoseleninsäuren $C_nH_{2n-6}O_2Se$.

1. Seleninsäuren $C_6H_6O_2Se$.

Benzolseleninsäure, Phenylseleninsäure $C_6H_6O_2Se = C_6H_5 \cdot SeO_2H$ (H 422; E I 110). *B.* Beim Behandeln von Phenylselentribromid (s. u.) mit Wasser oder Sodalösung (BEHAGHEL, SEIBERT, *B.* **66** [1933], 708, 716). Aus Isoamyl-phenyl-selenoxynitrat (E II **6**, 318) bei aufeinanderfolgender Behandlung mit wäßr. Sodalösung und mit Chlorwasserstoff in Benzol (FOSTER, BROWN, *Am. Soc.* **50**, 1185). — F: 122°; D_4^{18}: 1,652; Oberflächenspannung bei 123°: 46,7 dyn/cm (HENLEY, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1064). Parachor: H., S.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. — Zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts rasch (H., S.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 110—115° 4-Amino-diphenylselenid (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2289).

Phenylselentribromid $C_6H_5Br_3Se = C_6H_5 \cdot SeBr_3$. Diese Konstitution kommt der E I **6**, 164 als Diphenyldiselenid-tetrabromid formulierten Verbindung zu (BEHAGHEL, SEIBERT, *B.* **66** [1933], 708). — *B.* Bei der Einw. von Brom auf Diphenyldiselenid in Äther (STRECKER, WILLING, *B.* 48 [1915], 201; vgl. B., S.). — Rote Nadeln (aus Äther). F: 111° (ST., W.). — Gibt beim Behandeln mit Wasser oder Sodalösung Benzolseleninsäure (B., S., *B.* **66**, 708, 716). Zur Umwandlung in Diphenyldiselenid durch Alkalien (ST., W.) vgl. B., S., *B.* **66**, 708.

4-Chlor-benzol-seleninsäure-(1) $C_6H_5O_2ClSe = C_6H_4Cl \cdot SeO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-selenophenol (erhalten durch Hydrolyse von 4-Chlor-phenylselenocyanat mit wäßr. Alkalilauge) oder von 4.4′-Dichlor-diphenyldiselenid mit alkal. Permanganat-Lösung (MORGAN, ELLIOTT, *Pr. chem. Soc.* **30** [1914], 248). Beim Behandeln von 4-Chlor-phenylselenocyanat mit Salpetersäure (D: 1,5) oder besser mit Salpetersäure (D: 1,5) und Acetanhydrid bei —10° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1370). — Nadeln (aus Wasser). F: 178° (M., E.), 180° (CH., P.). — Wird durch Zink und Salzsäure zu 4.4′-Dichlor-diphenyldiselenid reduziert (CH., P.).

4-Brom-benzol-seleninsäure-(1) $C_6H_5O_2BrSe = C_6H_4Br \cdot SeO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-Brom-phenylselenocyanat bei —10° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1371). Durch Oxydation von 4-Brom-phenylselenoglykolsäure mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). Durch Einw. von warmer Salpetersäure (D: 1,41) auf 4.4′-Dibrom-diphenyldiselenid (CH., PE.). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (Zers.) (CH., PE.), 187° (Zers.) (Po.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (Po.). — Wird durch Zink und Salzsäure zu 4.4′-Dibrom-diphenyldiselenid reduziert (CH., PE.).

2. Seleninsäuren $C_7H_8O_2Se$.

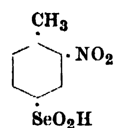
1. ***Toluol-seleninsäure-(2)*** $C_7H_8O_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$. *B.* Durch Oxydation von o-Tolyl-selenoglykolsäure mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in eiskaltem Wasser (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). — Nadeln (aus Wasser). F: 126—127°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Chloroform. Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine violette Färbung.

2. ***Toluol-seleninsäure-(3)*** $C_7H_8O_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von m-Tolylmagnesiumjodid mit Selen, Kondensation des erhaltenen Seleno-m-kresols mit Chloressigsäure in neutraler wäßriger Lösung und nachfolgende Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in eiskalter wäßriger Lösung (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). — Nadeln (aus Wasser). F: 119—120°. Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung.

3. ***Toluol-seleninsäure-(4)*** $C_7H_8O_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolyl-selenoglykolsäure mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in eiskaltem Wasser (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). Beim Auflösen von p-Tolylselentribromid (s. u.) in heißem Wasser (EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2300). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° (P.). Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine violette Färbung (P.). — Liefert bei der Einw. von konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure p-Tolylselentribromid (E., Mitarb., *Soc.* **1928**, 2299).

p-Tolylselentribromid, p-Bromselenotoluoldibromid $C_7H_7Br_3Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SeBr_3$. Zur Konstitution vgl. EDWARDS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2300; BEHAGHEL, SEIBERT, *B.* **66** [1933], 709. — *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf p-Tolylselenoglykolsäure in Chloroform (MORGAN, PORRITT, *Soc.* **127**, 1759; E., Mitarb., *Soc.* **1928**, 2300). Aus Di-p-tolyldiselenid und Brom in warmem Tetrachlorkohlenstoff (E., Mitarb., *Soc.* **1928**, 2299). Beim Behandeln von Toluol-seleninsäure-(4) mit konz. Bromwasserstoffsäure (E., Mitarb.). — Rote Nadeln (aus Chloroform), orangerote Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 114—115° (Zers.) (E., Mitarb.). — Geht beim Lösen in heißem Wasser in Toluol-seleninsäure-(4) über (E., Mitarb.).

2-Nitro-toluol-seleninsäure-(4) $C_7H_7O_4NSe$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldiselenid beim Behandeln von p-Tolylselenocyanat mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1369). Bei gelindem Erwärmen von 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldiselenid mit Salpetersäure (CH., P., *Soc.* **1928**, 1370). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 151°. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldiselenid.



4. ***Toluol-ω-seleninsäure***, benzylselenige Säure $C_7H_8O_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$ (H 422). Das H 422 beschriebene Präparat von JACKSON (*A.* **179**, 13) war vermutlich nicht einheitlich (LESSER, WEISS, *B.* **57**, 1081). — *B.* Man trägt 50 g Dibenzyldiselenid unter Kühlung in 220 g Salpetersäure (D: 1,4) ein (L., W., *B.* **57**, 1081). — Tafeln (aus Wasser). F: 122—123° (korr.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther unter anfänglicher Kühlung mit Eis Dibenzylselenid-dichlorid (E II **6**, 442). — $Ca(C_7H_7O_2Se)_2 + 6\,H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_7H_7O_2Se)_2 + 2\,H_2O$. Stäbchen.

3. Seleninsäuren $C_8H_{10}O_2Se$.

1. ***1.2-Dimethyl-benzol-seleninsäure-(4), o-Xylol-seleninsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_2Se$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von [3.4-Dimethyl-phenylselen]-essigsäure (E II **6**, 456) mit Wasserstoffperoxyd in eiskalter wäßriger Lösung (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 125°. Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung.

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-seleninsäure-(4), m-Xylol-seleninsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_2Se$, Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PORRITT, *Soc.* **1927**, 29). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 146—147°. Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung.

2. Monoseleninsäuren $C_nH_{2n-12}O_2Se$.

Naphthalin-seleninsäure-(2), β-Naphthalinseleninsäure $C_{10}H_8O_2Se = C_{10}H_7 \cdot SeO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylselenocyanat (E II **6**, 614) mit 20%iger Salpetersäure (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861). — Blättchen (aus Wasser). F: 156°. — Liefert bei der Reduktion mit Glucose in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge zunächst höherschmelzendes Di-β-naphthyldiselenid (E II **6**, 614), das bei weiterem Kochen in Seleno-β-naphthol übergeht. Das Natriumsalz gibt mit Methyljodid in siedendem Methanol Methyl-β-naphthyl-selendioxyd (E II **6**, 614), mit Chlorameisensäuremethylester in Methanol bei Zimmertemperatur β-Naphthalinseleninsäure-methylester (s. u.). — Silbersalz. Pulver. — $Pb(C_{10}H_7O_2Se)_2$. Amorphes Pulver.

Methylester $C_{11}H_{10}O_2Se = C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Naphthalinseleninsäure und Chlorameisensäuremethylester in Methanol (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 106°.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2Se = C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861). — Orangerotes Öl. Kp_{12}: 65—68°.

I. (CH₃; ·CH₃; SeO₂H) II. (CH₃; ·CH₃; SeO₂H) III. (CH₃; ·CH₃; SeO₃H) IV. (CH₃; ·CH₃; SeO₃H)

B. Oxy-seleninsäuren.

1-Rhodan-benzol-seleninsäure-(4) $C_7H_5O_2NSSe = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$. *B.* Aus 4-Rhodan-1-cyanselen-benzol (E II 6, 856) durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 3° oder von Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1367, 1372). — Krystalle (aus Aceton und Alkohol). F: 154°. Löslich in heißem Wasser und in kalter Natriumdicarbonat-Lösung. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Kaliumrhodanid.

C. Monoselenonsäuren.

Selenonsäuren $C_8H_{10}O_3Se$.

1. ***1.2-Dimethyl-benzol-selenonsäure-(4), o-Xylol-selenonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3Se$, Formel III (E I 111). Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird im Vakuum über Calciumchlorid wasserfrei (ANSCHÜTZ, TEUTENBERG, *B.* **57**, 1020).

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-selenonsäure-(4), m-Xylol-selenonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3Se$, Formel IV. Die Konstitution ist nicht bewiesen. — *B.* Aus m-Xylol und Selensäure in Acetanhydrid unter Kühlung mit Eis (ANSCHÜTZ, TEUTENBERG, *B.* **57**, 1019). — Hygroskopische Nadeln (aus Acetanhydrid) oder Krystalle (aus Benzol), die an der Luft 2 H_2O aufnehmen, oder Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser), die das Krystallwasser im Vakuum abgeben. Schmilzt wasserfrei bei 130—130,5°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Benzol und Chloroform. — Ist gegen siedendes Wasser und siedende Natronlauge beständig. Wird durch Wasserstoffperoxyd nicht verändert. — $NH_4C_8H_9O_3Se$. Krystalle (aus Wasser). — $NaC_8H_9O_3Se + 5\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_9O_3Se + 2\,H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_9O_3Se)_2 + 6\,H_2O$. Bläulichgrüne Nadeln; wird beim Trocknen hellblau. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_8H_9O_3Se$. Blättchen (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 10° 3,53 g. — $Mg(C_8H_9O_3Se)_2 + 8\,H_2O$. Spieße. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9O_3Se)_2 + 10\,H_2O$. Schuppen. 100 g Wasser lösen bei 13° 16,2 g wasserfreies Salz. — $Zn(C_8H_9O_3Se)_2 + 6\,H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 17° 2,53—2,55 g wasserfreies Salz. — $Co(C_8H_9O_3Se)_2 + 6\,H_2O$. Schwach rötliche Nadeln; wird beim Trocknen blau. 100 g Wasser lösen bei 17° 4,182—4,186 g wasserfreies Salz. — $Ni(C_8H_9O_3Se)_2 + 5\,H_2O$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

VIII. Tellurinsäuren.

A. Oxy-tellurinsäuren.

2-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid (?) $C_{12}H_9OCl_3Te = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_3$ (?). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid im Stickstoffstrom auf 150—160° (DREW, *Soc.* **1926**, 229). — Nicht ganz rein erhalten. Schuppen (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 125°. — Gibt bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit eine rote, in Benzol leicht lösliche Substanz, die in Benzollösung durch Luft zu einem schwerer löslichen Produkt oxydiert wird.

4-Methoxy-phenyltellurtrihydroxyd $C_7H_{10}O_4Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(OH)_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Dimethoxy-diphenyltelluroxydhydrat beschriebenen Verbindung zu; die H 6, 870 beschriebenen Salze entsprechen dem Typus $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeAc_3$ (vgl. das Trichlorid und Tribromid, S. 244) (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.*

Durch Einw. von Wasser auf 4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid oder 4-Methoxy-phenyltellurtribromid (M., K., *Soc.* **1926**, 1084, 1085; vgl. RUST, *B.* **30** [1897], 2830). — Farbloses amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (R.). Leicht löslich in Alkalien (R.); löst sich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeAc_3$ (R., vgl. M., K.).

4-Äthoxy-phenyltellurtrihydroxyd $C_8H_{12}O_4Te = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(OH)_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Diäthoxy-diphenyltelluroxydhydrat beschriebenen Verbindung zu; die H 6, 870 beschriebenen Salze entsprechen dem Typus $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeAc_3$ (vgl. das Trichlorid, s. u.) (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2308; M., KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.* Durch Einw. von Wasser auf 4-Äthoxy-phenyltellurtrichlorid (RUST, *B.* **30**, 2831; vgl. M., D.). — Farbloses, amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung (R.). Löslich in Säuren und Alkalien (R.).

4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid, p-Anisyltellurtrichlorid $C_7H_7OCl_3Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$(?) beschriebenen Verbindung zu (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.* Beim Erhitzen von Anisol mit Tellurtetrachlorid in Chloroform oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (M., K., *Soc.* **1926**, 1083, 1084; vgl. RUST, *B.* **30** [1897], 2829). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Chloroform). F: 190° (RUST), 192° (M., K., *Soc.* **1926**, 1085). Löslich in Äther, Chloroform und Benzol (RUST); fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in warmem Chloroform, Benzol und Petroläther (M., K.). Löslich in Salzsäure und wäßr. Natronlauge (M., K.). — Gibt beim Behandeln mit Wasser oder feuchten Lösungsmitteln 4-Methoxy-phenyltellurtrihydroxyd (M., K.; vgl. RUST). Wird durch Zinkstaub in siedendem Benzol oder durch Kaliumpyrosulfit in Wasser bei 0° zu 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (E II 6, 857) reduziert (ROHRBAECH, *A.* **315** [1901], 10; M., K.).

4-Äthoxy-phenyltellurtrichlorid, p-Phenetyltellurtrichlorid $C_8H_9OCl_3Te = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Diäthoxy-diphenyltellurdichlorid $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ beschriebenen Verbindung zu (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2308; M., KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.* Beim Kochen von Phenetol mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (M., D., *Soc.* **127**, 2311; vgl. RUST, *B.* **30** [1897], 2831). — Gelbe Nadeln (aus Äther) oder gelbe Schuppen. F: 185° (RUST), 182—183° (M., D.). Ziemlich schwer löslich in heißem Chloroform und Benzol mit gelber Farbe; die Lösung in Alkohol ist infolge von Hydrolyse farblos (M., D.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° im Rohr unter Bildung von 4-Chlorphenetol (ROHRBAECH, *A.* **315** [1901], 12). Gibt bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit in Wasser bei 0° 4.4'-Diäthoxy-diphenylditellurid (E II 6, 857) (M., D.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenetol auf 180—190° entsteht 2.2'(?)-Dichlor-4.4'-diäthoxy-diphenyltellurid (E II 6, 857) (M., D.; vgl. BURSTALL, SUGDEN, *Soc.* **1930**, 231).

4-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid $C_{12}H_9OCl_3Te = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_3$. *B.* Neben wenig 4.4'-Diphenoxy-diphenyltellurdichlorid bei 26-stdg. Kochen von Diphenyläther mit 1,25 Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform unter Feuchtigkeitsausschluß (DREW, *Soc.* **1926**, 226). — Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff). Verwittert beim Trocknen. Schmilzt etwas unscharf bei 156—157°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, leichter in heißem Benzol und Chloroform. — Wird durch Wasser und hydroxylhaltige Lösungsmittel hydrolysiert. Gibt bei 2-stdg. Erhitzen im Stickstoffstrom auf 150—160° 2-Phenoxy-phenyltellurtrichlorid(?) (S. 243), Tellurtetrachlorid und andere Produkte, bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 150—210° Phenoxtellurin-10.10-dichlorid $O{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}TeCl_2$ (Syst. Nr. 2676). Gibt bei der Reduktion mit kalter wäßriger Kaliumpyrosulfit-Lösung 4.4'-Diphenoxy-diphenylditellurid (E II 6, 857). Bei 6-stdg. Erhitzen mit 1 Mol Diphenyläther auf 140—160° bildet sich 4.4'-Diphenoxy-diphenyltellurdichlorid (E II 6, 857).

4-Methoxy-phenyltellurtribromid, p-Anisyltellurtribromid $C_7H_7OBr_3Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeBr_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Dimethoxy-diphenyltellurdibromid $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ beschriebenen Verbindung zu (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.* Durch Auflösen von 4-Methoxy-phenyltellurtrihydroxyd in warmer wäßriger Bromwasserstoffsäure (RUST, *B.* **30** [1897], 2830). Aus 4-Methoxy-phenyltellurtrichlorid und Kaliumbromid in Alkohol (R.). Beim Behandeln von 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (E II 6, 857) mit Brom in Chloroform (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1085). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 183,5° (R.), 187,5° (M., K.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther (R.). — Wird durch Wasser unter Bildung von 4-Methoxy-phenyltellurtrihydroxyd hydrolysiert (M., K.). Geht beim Behandeln mit Kaliumpyrosulfit wieder in 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid über (M., K.).

4-Äthoxy-phenyltellurtribromid $C_8H_9OBr_3Te = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeBr_3$. Diese Konstitution kommt der H 6, 870 als 4.4'-Diäthoxy-diphenyltellurdibromid $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$

beschriebenen Verbindung zu (vgl. MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1081). — *B.* Aus 4-Äthoxy-phenyltellurtrihydroxyd und Bromwasserstoffsäure (RUST, *B.* **30** [1897], 2831). — Gelbe Krystalle aus Äther). F: 183° (R.).

4-Phenoxy-phenyltellurtribromid $C_{12}H_9OBr_3Te = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot TeBr_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.4′-Diphenoxy-diphenylditellurid (E II **6**, 857) mit Brom in Chloroform (DREW, *Soc.* **1926**, 229). — Gelb. F: ca. 180°. Leicht löslich in heißem Chloroform. — Geht bei der Reduktion mit Alkalidisulfit wieder in 4.4′-Diphenoxy-diphenylditellurid über.

4-Oxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid $C_7H_7OCl_3Te$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-Kresol mit dem durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure (D: 1,4) und wiederholtes Abdampfen mit konz. Salzsäure hergestellten „basischen Tellurchlorid" auf 120—130° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 2217). — Olivgrüne Krystalle (aus alkoholhaltigem Chloroform). F: 208—209° (Zers.). Unlöslich in Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und absol. Chloroform, löslich in alkoholhaltigem Chloroform. — Wird durch Wasser und wäßr. Alkohol unter Bildung von in warmem Wasser löslichen Produkten hydrolysiert.

I. (CH_3, $\cdot OH$, $Cl_3Te\cdot$) II. (CH_3, $\cdot O\cdot CH_3$, $TeCl_3$) III. (CH_3, $Cl_3Te\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$)

4-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid $C_8H_9OCl_3Te = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot TeCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von o-Kresol-methyläther mit $^1/_2$ Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1086). — Gelbliche Nadeln. F: 232—233° (unter Rotfärbung). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in Aceton unter teilweiser Hydrolyse; gibt beim Behandeln mit warmem Wasser eine in Benzol und Chloroform leicht lösliche farblose Tellurinsäure. Gibt bei der Reduktion mit eiskalter wäßriger Kaliumpyrosulfit-Lösung Bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-ditellurid (E II **6**, 865).

2(oder 4)-Methoxy-4(oder 2)-methyl-phenyltellurtrichlorid $C_8H_9OCl_3Te$, Formel II oder III. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol-methyläther mit 1 Tl. Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1087). — Gelblichbraune Krystallmasse (aus Chloroform). F: 154°. In organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die Isomeren. Wird durch feuchte Luft hydrolysiert.

6-Methoxy-3-methyl-phenyltellurtrichlorid $C_8H_9OCl_3Te$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresol-methyläther mit 1 Tl. Tellurtetrachlorid und wenig Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1087). — Gelbe Tafeln. F: 135°. — Wird durch Feuchtigkeit enthaltende Lösungsmittel teilweise hydrolysiert.

3-Oxy-4-methoxy-phenyltellurtrichlorid $C_7H_7O_2Cl_3Te$, Formel V. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Guajacol mit $^1/_2$ Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2314). — Nicht rein erhalten. Dunkelgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 157—159° (Zers.). — Wird in Lösung durch feuchte Luft leicht hydrolysiert. Gibt bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit in kaltem Wasser 3.3′-Dioxy-4.4′-dimethoxy-diphenylditellurid (E II **6**, 1075).

IV. (CH_3, $\cdot TeCl_3$, $O\cdot CH_3$) V. ($O\cdot CH_3$, $\cdot OH$, $TeCl_3$) VI. ($O\cdot CH_3$, $\cdot O\cdot CH_3$, $TeCl_3$)

2.4-Dimethoxy-phenyltellurtrichlorid $C_8H_9O_2Cl_3Te$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von Resorcindimethyläther mit Tellurtetrachlorid in trockenem Chloroform auf dem Wasserbad (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 2312). — Grünlichgelbe Nadeln oder goldgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 155—156° (unter Rotfärbung). — Gibt bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit in Wasser Bis-[2.4-dimethoxy-phenyl]-ditellurid (E II **6**, 1075). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht Resorcindimethyläther.

B. Oxo-tellurinsäuren.

α-**Benzoyl-äthyltellurtrichlorid**, Tellurphenyläthylketontrichlorid $C_9H_9OCl_3Te$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Propiophenon mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc.* 127, 2631). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff in trockner Atmosphäre). F: 114—115°.

α-**Benzoyl-propyltellurtrichlorid**, Tellurphenylpropylketontrichlorid $C_{10}H_{11}OCl_3Te$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Butyrophenon mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc.* 127, 2631). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). Schwärzt sich bei 122°; F: 128—129°.

Desyltellurtrichlorid, Tellurphenylbenzylketontrichlorid $C_{14}H_{11}OCl_3Te$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Desoxybenzoin mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc.* 127, 2631). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform + Petroläther). F: 142—143°. — Liefert bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit-Lösung eine sehr unbeständige gelbe Verbindung.

Dibenzoylmethyl-tellurtrichlorid, Tellurdibenzoylmethantrichlorid $C_{15}H_{11}O_2Cl_3Te$ = $(C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot TeCl_3$. *B.* Durch Erhitzen von Dibenzoylmethan mit Tellurtetrachlorid in trockenem alkoholfreiem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* 121, 939). — Goldgelbe Krystalle. Unlöslich in trockenem Äther, schwer löslich in kaltem Chloroform, leichter in heißem trockenem Benzol. — Wird an feuchter Luft oder in feuchten Lösungsmitteln, besonders in kaltem Aceton, rasch unter Bildung von Dibenzoylmethan und Telluroxychlorid hydrolysiert.

C. Oxy-oxo-tellurinsäuren.

β-**Äthoxy**-γ-**benzoyl-allyltellurtrichlorid**, Tellur-O-äthyl-benzoylaceton-trichlorid $C_{12}H_{13}O_2Cl_3Te$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot TeCl_3$. Konstitution nach MORGAN, DREW, *Soc.* 121, 926. — *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von Benzoylaceton mit 1 Mol Tellurtetrachlorid in käuflichem, Alkohol und Äthylchlorid enthaltendem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* 119, 617; vgl. a. M., D., *Soc.* 121, 931). — Gelbe Tafeln (aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol unter Zusatz von Petroläther). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* 119, 620). Zersetzt sich bei 138—140° unter Dunkelfärbung (M., D., *Soc.* 119, 618). — Zersetzt sich beim Auflösen in Aceton oder in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sowie beim Erwärmen der Lösungen über 80° (M., D., *Soc.* 119, 618). Beim Schütteln einer Chloroform-Lösung mit Kalilauge entsteht 2-Äthoxy-1-benzoyl-propen-(1). [OSTERTAG]

Register[1]).

A.

[1]) Gleichzeitig Register für Band **11** des Hauptwerks und den entsprechenden Teil des Ergänzungswerks I (Bd. **11/12**, S. 1—112). Vgl. E II **9**, 744 Anm.

C.

D.

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di-* s. a. *Bis-

E.

F.

G.

Di- s. a. Bis-

O.

P.

R.

S.

T.

V.

X.

Z.

Nachträge und Berichtigungen.

Ergänzungswerk II Band 1.

Seite 544 Zeile 21 v. o. statt „1927, 2673)" lies „127, 2673)".

„ 578, Tabelle 1, 4. Spalte Zeile 11 v. o. statt „> 306" lies „> 300".

„ 834 Zeile 4 v. o. statt „konz. Salzsäure" lies „verd. Salzsäure".

Ergänzungswerk II Band 2.

Seite 582 Zeile 26 v. u. sowie Seite 598 Zeile 8 v. o. In den Zahlenwerten der Dissoziationskonstanten ist 10^{-7} in 10^{-6} abzuändern (vgl. dazu INGOLD, MOHRHENN, *Soc.* **1935**, 951).

Ergänzungswerk II Band 5.

Seite 326 Zeile 25 v. u. statt „6-Amino-carvacrol" lies „4-Amino-thymol".

Ergänzungswerk II Band 6.

Seite 73 Zeile 10 v. o. statt „bei 172° (H.)" lies „bei 114° (H., Mitarb., *A.* **502** [1933], 108)".

„ 130 „ 10—9 v. u. statt „Dimethylanilin und wenig Monomethylanilin" lies „Monomethylanilin und wenig Dimethylanilin".

„ 288 Textzeile 3 v. u. statt „Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-sulfoniumjodid" lies „Methyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-anilin-jodmethylat".

„ 675 Zeile 2 v. o. statt „[3-Methoxy-phenanthryl-(9)]-carbamidsäure-äthylester" lies „[3-Methoxy-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-carbamidsäure-äthylester".

„ 827 „ 8—9 v. o. Die von WATSON, DUTT (*Soc.* **121**, 2417) als 2-Nitro-4-amino-thiophenol angesehene Verbindung war dem Schmelzpunkt zufolge wahrscheinlich 2.2′-Dinitro-4.4′-diamino-diphenyldisulfid.

„ 894 „ 21 v. u. statt „4-Methoxy-1-[β-amino-α-methoxy-propyl]-benzol" lies „4-Methoxy-1-[β-methylamino-α-methoxy-propyl]-benzol".

„ 986 „ 10 v. u. statt „2′-Nitro-4′-amino-2.3′-dimethoxy-stilben" lies „2′-Nitro-4′-amino-2.3-dimethoxy-stilben".

Ergänzungswerk II Band 7.

Seite 241 Zeile 10 v. o. statt „2-Amino-1-phenyl-propanol-(1)" lies „2-Amino-1-phenyl-butanol-(1)".

„ 714 „ 22 v. u. sowie

„ 715 „ 11 und 20—21 v. o. statt „10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-phenazin" lies „10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin".

„ 762 „ 1 v. u. statt „$C_6H_5\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$" lies „$C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$".

Ergänzungswerk II Band 8.

Seite 282 Zeile 29 v. o. statt „*Ar.* **1927**, 118" lies „*Ar.* **1928**, 118".
„ 286 „ 4 v. o. statt „3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzylamin" lies „3-Methoxy-4-benzyloxy-benzylamin".
„ 388 „ 12 v. o. vor „4-Amino-1-oxy-anthrachinon" schalte ein „2-Amino-1-oxy-anthrachinon oder".
„ 388 „ 13 v. o. statt „*B.* **58**, 760" lies „*B.* **58**, 760, 763".

Ergänzungswerk II Band 9.

Seite 76 Zeile 20 v. o. statt „sehr leicht löslich" lies „schwer löslich".
„ 87 „ 18—19 v. o. statt „bei 30°: 6,75, bei 40°: 6,52" lies „bei 30°: 6,43, bei 40°: 6,22".
„ 642 „ 16—17 v. o. und Z. 26—25 v. u. statt „[1-Nitroso-naphthyl-(2)]-benzolsulfonat" lies „Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-benzolsulfonat".

Ergänzungswerk II Band 10.

Seite 605 Zeile 31 v. o. statt „(Syst. Nr. 1645)" lies „(Syst. Nr. 1654)".

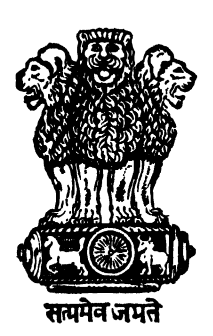
Hauptwerk Band 13.

Seite 520 Zeile 17 v. o. vor „Nadeln" schalte ein „Hydrochlorid."

Hauptwerk Band 28 (General-Sachregister).

Seite 609 2. Spalte Zeile 28 v. o. statt „**11**, 1164" lies „**6**, 1164".
„ 822 1. „ streiche Zeile 20 und 30 v. o.
„ 823 1. „ vor Zeile 25 v. u. füge ein: „Dioxooxynaphthylbuttersäureäthylester **10**, 1008."
„ 823 1. „ vor Zeile 24 v. u. füge ein: „— oxynaphthylpropancarbonsäureäthylester **10**, 1008."
„ 1005 1. „ nach Zeile 25 v. o. schalte ein „— benzolsulfonsäure **11**, 153."
„ 1229 1. Spalte Zeile 20 v. u. sowie
2. Spalte Zeile 21, 26 und 36 v. o. statt „25" lies „11".
„ 1391 1. „ „ 15 v. u. statt „**11**, 135" lies „**21**, 135".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg


सत्यमेव जयते